

Université du Québec
INRS-Eau-Terre-Environnement

**Évolution et impacts de la contamination anthropique dans les
sédiments et les sols du bassin du lac Clair, Station Forestière
de Duchesnay (Québec, Canada)**

Par

Sabary Omer Ndzangou

Thèse présentée
pour l'obtention
du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.)
en Sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Président du jury
et examinateur interne

Dr André Tessier, INRS-ETE

Examineur externe

Dr Marc Lucotte
Biogéochimie des environnements aquatiques
Université du Québec à Montréal

Examineur externe

Dr Claude Camiré, Université Laval

Directeur de recherche

Dr Marc Richer LaFlèche, INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Dr Daniel Houle
Forêts Québec
Ministère des ressources naturelles du
Québec



Résumé

Nous avons effectué l'analyse géochimique et isotopique des sédiments, des sols et des arbres du bassin du lac Clair (Québec, Canada) dans le but d'y reconstruire la chronologie d'accumulation des contaminants d'origine anthropique et de vérifier la fiabilité de l'approche dendrogéochimique comme outil de biomonitoring spatio-temporel de la contamination des écosystèmes forestiers par les métaux traces anthropiques.

Les sédiments carottés couvrent près de 18 siècles d'accumulation sédimentaire. Ceux prélevés dans la partie la plus profonde du lac (26 m) sont très peu affectés par la bioturbation et affichent une haute résolution stratigraphique. Les concentrations de tous les métaux traces analysés varient très peu dans la section pré-anthropique de la colonne sédimentaire et représentent les valeurs du bruit de fond géochimique du bassin versant. Tous les éléments analysés suggèrent une contribution anthropique qui aurait commencé vers 1872. L'absence de tribunaire et d'activités industrielles ou agricoles dans le bassin versant implique une origine atmosphérique pour cette composante anthropique.

Dans la section anthropique des sédiments, les fluctuations observées sur les profils des éléments majeurs résultent principalement des variations du taux de sédimentation et de la provenance de particules de minéraux silicatés. Ce changement de provenance refléterait l'établissement et le développement de petits villages ainsi que de l'agriculture dans la vallée du Saint-Laurent. Les données géochimiques de la fraction particulaire des sédiments suggèrent fortement que la distribution de Pb, Zn et V est corrélée à la présence de phases sulfurées stables. Dans les conditions réductrices qui prévalent dans les sédiments riches en matière organique du lac Clair, ces métaux associés au soufre montrent une mobilité diagénétique réduite. Les calculs de flux diffusifs montrent que la distribution du Pb dans la colonne sédimentaire est très peu affectée par des processus d'enrichissement diagénétique. En l'absence d'une forte bioturbation des sédiments, les variations de concentrations et des rapports isotopiques de Pb (ex. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$), observées sur les profils géochimiques reflètent vraisemblablement l'évolution de la contamination du lac et de son bassin versant par des sources atmosphériques diffuses. Selon les

correspondances âge-profondeur des profils sédimentaires, la contamination en métaux de source anthropique est apparue entre 1872 et 1900. À partir de 1900, leur taux d'accumulation ont augmenté de façon exponentielle. On note, tout de même, une diminution apparente des taux d'accumulation de tous ces métaux au cours des deux dernières décennies.

Les sources anthropiques du Pb, déposé avant 1894, sont plus radiogéniques et seraient reliées au développement de petits villages et de l'agriculture dans la vallée du Saint-Laurent. La majorité du Pb anthropique accumulé entre 1894 et 1937 proviendrait de la combustion de charbons, alors que les fortes augmentations enregistrées à partir de 1937 reflètent surtout l'introduction progressive des additifs d'alkyles de Pb dans les carburants utilisés aux États-Unis et au Canada. Cette période correspond également à celle où les compositions isotopiques du Pb deviennent moins radiogéniques. Entre 1975 et 1996, les concentrations en Pb dans les sédiments du lac Clair ont été réduites de 36 % alors que les rapports isotopiques de Pb augmentent légèrement. Ceci témoigne de l'efficacité des lois américaine et canadienne interdisant l'utilisation du Pb comme additif dans les carburants. En somme, les sédiments étudiés ont reçu près de $2,07 \text{ g/m}^2$ de Pb anthropique entre 1872 et 1996.

Malgré de légères, dissimilitudes probablement reliées à une perturbation de la forêt vers 1945 et/ou à la physiologie des arbres, la chronologie d'accumulation du Pb dans les sédiments se corrèle bien avec celle observée dans les cernes de croissance des arbres du bassin versant du lac Clair et reflète principalement l'introduction et le retrait du Pb dans les carburants utilisés en Amérique du Nord. Le parallélisme entre l'évolution du Pb dans les sédiments et dans les arbres du même bassin nous amène à conclure que l'approche de biomonitoring dendrogéochimique peut se révéler un complément important dans l'étude de la contamination des écosystèmes forestiers par des retombées de polluants atmosphériques. De la même façon, les données géochimiques des arbres permettent de corroborer l'interprétation faite à partir des sédiments. Toutefois, dans certains cas, les données dendrogéochimiques peuvent être difficilement interprétables en présence d'essences d'arbres à haute perméabilité radiale et pour des éléments hautement solubles

dans l'aubier des arbres.

Finalement, les bilans élémentaires, calculés pour les derniers 11 000 ans, montrent que les sols du bassin du lac Clair ont perdu des quantités importantes de cations basiques Ca, K et Mg au cours de cette période. Ces pertes qui constituent jusqu'à 77% du contenu initial (cas de Mg) reflètent principalement l'altération de minéraux silicatés primaires. Les taux d'altération historiques de ces éléments varient entre 2,2 et 3,8 kg/ha/an pour le Ca, entre 3,5 et 4,5 kg/ha/an pour le K et entre 0,6 et 0,8 kg/ha/an pour le Mg. Compte tenu de la faible dimension des réservoirs échangeables de Ca (200 kg/ha), de K (135 kg/ha) et de Mg (27 kg/ha) présents dans les sols étudiés, le rendement à long terme de la forêt et la capacité de ces sols à neutraliser les apports atmosphériques acides pourraient être affectés dans un avenir relativement proche. La distribution du Pb dans les deux profils de sol étudiés reflète essentiellement la contamination progressive du bassin forestier par des sources anthropiques. Ces apports anthropiques sont toutefois limités aux premiers 10 cm de chaque profil. Au-delà de cette profondeur, les concentrations et les rapports isotopiques du Pb sont relativement constants et représentent les bruits de fond géochimiques du bassin versant. Les bilans élémentaires révèlent qu'au cours des 127 dernières années, les sols du bassin versant du lac Clair ont reçu entre 1,24 et 1,8 g/m² de Pb anthropique. Ces quantités sont similaires à celles accumulées dans les sédiments de la partie profonde du lac Clair au cours de la même période.



Sabary Omer Ndzangou

Étudiant



Marc Richer Laflèche

Directeur de recherche



Remerciements

Je dédie cette thèse à la mémoire de ma sœur Annie-Flore Bingouma décédée en mai 1997. Au terme de ce travail, je tiens à adresser mes sincères remerciements à tous ceux et celles qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation. Ma gratitude va particulièrement à l'endroit des personnes suivantes:

- Monsieur Marc Richer Laflèche pour avoir dirigé cette thèse et pour ces précieux conseils et critiques qui m'ont été d'une aide incommensurable. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.
- Mon codirecteur de thèse, monsieur Daniel Houle pour sa disponibilité, sa sollicitude et ses critiques qui ont permis d'améliorer la qualité de cette thèse. Je lui exprime ma profonde gratitude.
- Messieurs André Tessier, Claude Camiré et Marc Lucotte pour avoir accepté de faire partie du jury d'évaluation de cette thèse.
- Les techniciens suivants; Jean Gagné, M. St.-Germain, S. St.-Laurent, C. De Blois (Forêts Québec), I. Bélanger, R. Gosselin et R. Rodrigue (INRS-ETE) pour leur aide appréciable lors des travaux de terrain et des analyses en laboratoire.

Enfin, ma pensée reconnaissante s'adresse à toute ma famille, particulièrement à ma mère Marianne Misséré et à ma copine Aline Boulay pour leur soutien et leur patience. Je les prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Les travaux de recherche ayant conduit à cette thèse ont été réalisés grâce au support financier du Fond de la Recherche Forestière du Québec (MRNQ) et du Conseil de la Recherche en Sciences Naturelles et Génie du Canada. Je tiens également à souligner l'aide financière du Gouvernement gabonais (bourse d'études).



Table des matières

Résumé	iii
Remerciements	vii
Table des matières	ix
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures	xv
Liste des annexes	xix

Chapitre 1 : Synthèse

1.0	Introduction	1
1.1	Choix du plomb comme indicateur de la pollution anthropique	3
1.2	Historique de l'utilisation du plomb	5
1.3	Sources de plomb	6
1.3.1	Sources naturelles	6
1.3.2	Sources anthropiques	7
1.4	Les isotopes stables de plomb	8
1.5	Composition isotopique du plomb utilisé dans l'essence	10
1.5.1	Canada	11
1.5.2	États-Unis d'Amérique	12
1.6	Courants atmosphériques et transport atmosphérique des contaminants	13
2.0	Problématique du projet	16
3.0	Objectifs du projet	19
4.0	Présentation de la station	20
4.1	Le lac Clair : contexte biophysique	21
5.0	Méthodologie	24
5.1	Échantillonnage	24
5.1.1	Échantillonnage et préservation des sédiments et des fluides interstitiels	24
5.1.2	Échantillonnage des arbres	26
5.2	Méthodes analytiques	27
5.2.1	Analyses radiochronologiques	27
5.2.2	Digestion totale des sédiments	28
5.2.3	Extraction partielle des sédiments	29
5.2.4	Analyse des fluides interstitiels des sédiments	30
5.2.5	Analyses dendrochronologiques	30
5.2.6	Analyses dendrogéochimiques	31
6.0	Présentation des résultats	31
6.1	Chronologie de l'accumulation sédimentaire	37
6.1.1	Géochimie du ^{137}Cs	37
6.1.2	Datations au ^{210}Pb	39

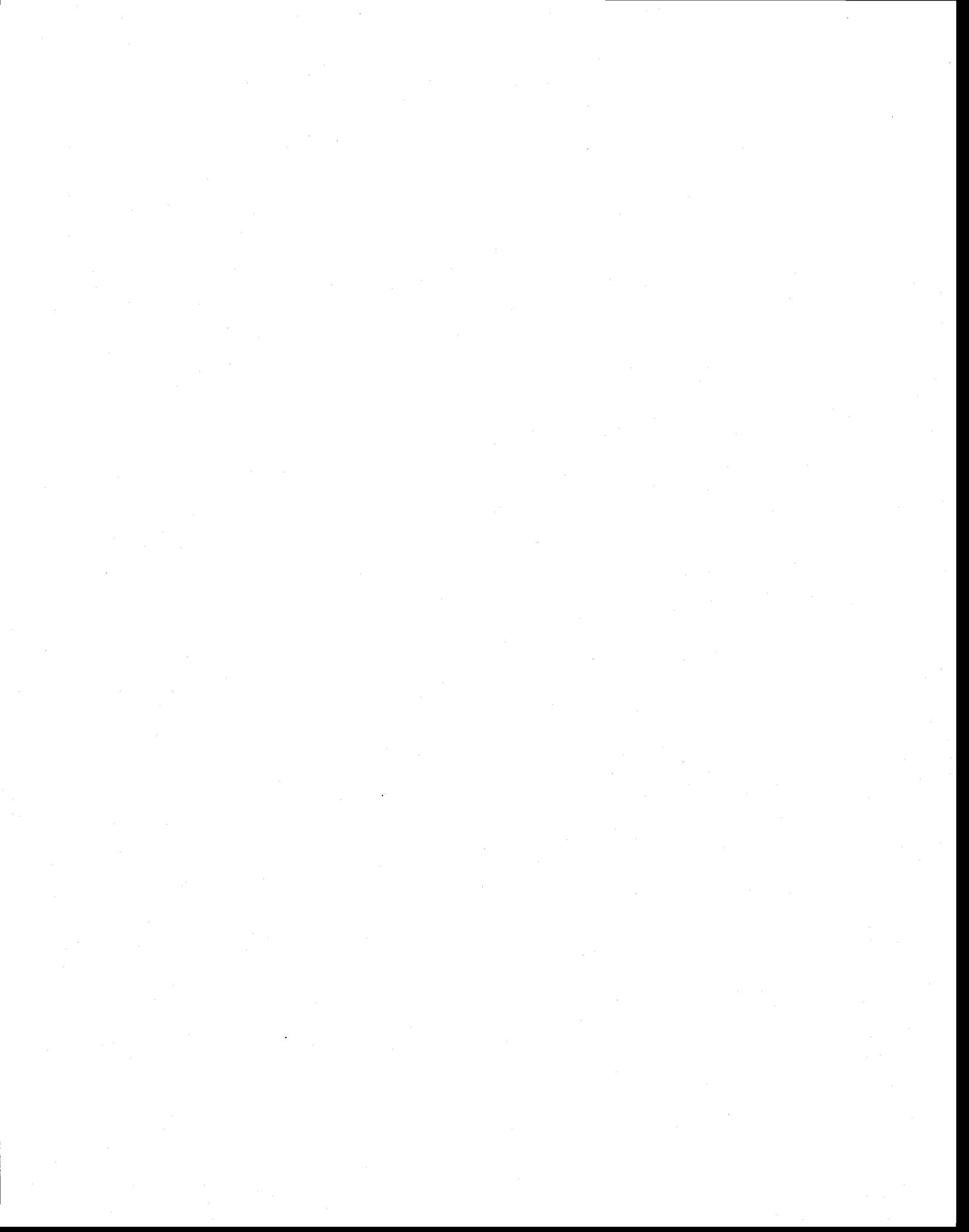
6.1.3 Bioturbation	39
6.1.4 Dates et taux de sédimentation	41
6.2 Profils géochimiques dans les fluides interstitiels	43
6.2.1 Sulfates (SO ₄ ²⁻) et pH	44
6.2.2 Fer et Mn	46
6.2.3 Le plomb dans les fluides interstitiels des sédiments	47
6.2.4 Flux diffusifs du plomb dans les fluides interstitiels	49
6.3 Fraction particulaire des sédiments	50
6.3.1 Éléments majeurs	50
6.3.2 Composante organique des sédiments	57
6.3.3 Métaux traces dans la fraction solide des sédiments	60
6.3.4 Fraction extractible (HCl: 1M)	62
7.0 Discussion sur la chronologie d'accumulation des métaux anthropiques	64
8.0 Géochimie sédimentaire vs. dendropollution (le cas du Pb)	70
8.1 Dendropollution	71
8.1.1 Dendrochronologie et dendrogéochimie	72
8.2 Âge des arbres	73
8.3 Comparaison: arbres vs. sédiments	75
9.0 Conclusions	78
Références	80

Chapitre 2 : Sources and Evolution of Pb in dated sediments from Lake Clair, Québec (Canada): Establishing a Stable Pb Record.

Résumé	94
Abstract	95
1.0 Introduction	96
2.0 Site description	98
3.0 Methodology	99
3.1 Sediment core, porewater and settling particles	99
3.2 Radio-isotopic analysis	100
3.3 Total metal analysis	100
3.4 Lead isotopes analysis	101
3.5 Measurements of stable lead isotopic ratios	101
4.0 Results	102
4.1 Age of the accumulated sediments	102
4.2 Sediment lead concentrations and isotopic ratios	104
4.3 Flux of Pb in sediment core	107
5.0 Discussion	108
5.1 Sources of anthropogenic Pb in lake Clair sediments	108
5.2 Identifying contribution of different anthropogenic sources	110
6.0 Concluding remarks	113
References	114

Chapitre 3: Long-term elemental mass balances, weathering rates and trace metals accumulation in forest soils from lake Clair watershed: Duchesnay Experimental Forest (Québec).

Résumé	128
Abstract	129
1.0 Introduction	130
2.0 Site description	131
3.0 Methods	132
3.1 Soils sampling	132
3.2 Chemical, isotopic and petrographic analysis	133
3.2.1 Whole-soils analysis	133
3.2.2 Measurements of stable lead isotopic ratios	133
3.2.3 Sequential extraction	134
3.2.4 Selective extraction	134
3.3 Petrographic analysis	135
4.0 Results and discussion	135
4.1 Soils properties	135
4.2 Soils mineralogy	136
4.3 Total elemental concentrations	136
5.0 Elemental mass balances calculations	139
5.1 Volume changes	141
5.2 Elemental mass balances	142
5.3 Lead isotopes constraint on the accumulation of atmospheric contaminants in the soils	144
5.4 Long-term elemental mass balances and weathering rates	145
5.5 Anthropogenic net Pb inputs in studied soils	147
6.0 Concluding remarks	148
References	149
Conclusions	167
Annexes	171



Liste des tableaux

Chapitre 1 : Synthèse

Tableau 1. Émissions atmosphériques globales de plomb en 1983 (10^3 kg/an) (Nriagu et Pacyna, 1988).	8
Tableau 2. Compositions isotopiques du plomb utilisé dans l'essence (modifié de Sturges et Barrie, 1987).	11
Tableau 3. Équations dérivées des modèles CRS et CFCS.	42
Tableau 4. Paramètres utilisés pour calculer les flux diffusifs du Pb dans les sédiments du lac Clair (site 1, situé à 26 m de profondeur).	50
Tableau 5. Composition élémentaire (C, N, C/N) de différentes sources de matières organiques et des sédiments du lac Clair (carotte A).	59
Tableau 6. Concentrations élémentaires moyennes et pourcentages moyens de la fraction extractible de certains éléments présents dans les sédiments de la carotte A.	63
Tableau 7. Dates approximatives d'apparition de la contamination en polluants atmosphériques d'origine anthropique dans les sédiments du lac Clair.	67
Chapitre 2 : Sources and Evolution of Pb in dated sediments from Lake Clair, Québec (Canada): Establishing a Stable Pb Record.	
Table 1. Measured lead isotope ratios and elemental concentrations in lake Clair sediments and the calculated anthropogenic lead.	120
Chapitre 3: Long-term elemental mass balances and weathering rates in forest soils from lake Clair watershed: Duchesnay Experimental Forest (Québec).	
Table 1. Chemical properties of the mineral horizons of the two podzols from the Lake Clair watershed. Both profiles have H-horizon overlying the mineral horizons. OM: organic matter, ex: exchangeable, CEC: cation exchange capacity.	154
Table 2. Total major elements content in the mineral horizons of the two soil profiles.	155

Table 3. Depth, densities, total trace metal content and Ti/Zr ratios in the mineral horizons of the two soil profiles. ICV: index of volume change.	156
Table 4. Calculated relative elemental mass balances in the mineral horizons of the two soil profiles.	157
Table 5. Calculated annual elemental mass balances in the two soil profiles compared to values from the literature.	158
Table 6. Anthropogenic Pb net inputs and annual fluxes in the two soil profiles.	159

Liste des figures

Chapitre 1: Synthèse

- Figure 1.** Évolution de la production de plomb depuis les derniers 5500 ans (Settle et Patterson, 1980). 6
- Figure 2.** Trajectoires moyennes des dépressions qui affectent le Québec (Rogel, 1981). 13
- Figure 3.** Contributions relatives des différentes sources de contaminants atmosphériques en hiver au Vermont (données de Polissar et al., 2001). 15
- Figure 4.** Contributions relatives des différentes sources de contaminants atmosphériques en été au Vermont (données de Polissar et al., 2001). 15
- Figure 5.** Charge critique en dépôts atmosphériques de N et S et excédent d'acidité calculés pour les 31 stations du RESEF au Québec (données de Duchesne et Ouimet, 1996). 17
- Figure 6.** Carte bathymétrique du lac Clair montrant les sites d'échantillonnage des sédiments. 22
- Figure 7.** Carte topographique de la station du lac Clair montrant les limites du bassin versant. 23
- Figure 8.** Organigramme logique de la démarche méthodologique utilisée pour l'étude des sédiments du lac Clair. 25
- Figure 9.** Technique utilisée pour l'échantillonnage des arbres du bassin versant du lac Clair (modifiée de Armstrong, 2000). 26
- Figure 10.** Variations des concentrations totales de Pb dans les sédiments des carottes A, B et C. Cette figure illustre les similitudes observées entre les carottes A et B prélevées à 26 m de profondeur. 33
- Figure 11.** Données chronologiques ^{210}Pb et ^{137}Cs des sédiments de la carotte A (prélevée à 26 m de profondeur). 34
- Figure 12.** Données chronologiques ^{210}Pb et ^{137}Cs des sédiments de la carotte B (prélevée à 26 m de profondeur). 35
- Figure 13.** Données chronologiques ^{210}Pb et ^{137}Cs des sédiments de la carotte A (prélevée à 22 m de profondeur). 36

- Figure 14.** Variations du pH et des abondances en SO_4^{2-} , S(-II), Fe, Mn, et Pb dans les fluides interstitiels des sédiments et dans les eaux profondes du lac Clair. 45
- Figure 15.** Variations des abondances en Pb dissous dans l'eau de l'hypolimnion et dans les fluides interstitiels des sédiments. Les flèches font référence aux différents flux diffusifs calculés. Les valeurs des flux sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$. 48
- Figure 16.** Variations des concentrations totales (T) de K, Na, Mg, Ca et Mn et contributions anthropiques calculées (A) de ces éléments dans les sédiments du lac Clair en fonction de la profondeur (carotte A). 51
- Figure 17.** Distribution des rapports $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Sc/Zr et Ti/Th dans les sédiments du lac Clair (carotte A) en fonction de la profondeur. 52
- Figure 18.** Flux d'accumulation total (J_T) et anthropique (J_A) de Mg, Ca et Mn en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Clair. Cette figure montre également les flux diffusifs (J_D) calculés à l'interface eau-sédiment. 54
- Figure 19.** Taux d'accumulation pollinique des indicateurs d'agriculture dans les sédiments du lac Clair, carotte A (données de Richard et al., 2000). 55
- Figure 20.** Distribution de C, N et du rapport C/N dans les sédiments du lac Clair (carotte A) en fonction de la profondeur. 59
- Figure 21.** Concentrations élémentaires mesurées dans les sédiments du lac Clair en fonction de la profondeur. 61
- Figure 22.** Coefficients de corrélation de certains métaux traces avec le S et le Fe dans les sédiments du lac Clair (carotte A). 62
- Figure 23.** Évolution de la masse cumulative (g/m^2) de différents métaux en fonction du temps dans les sédiments du lac Clair (carotte A). Cette figure met en évidence la contamination des sédiments par la fraction anthropique de ces métaux depuis le début du 20^e siècle. 68
- Figure 24.** Distribution du Pb et du Se dans les sédiments du lac Clair (carotte A) en fonction de la profondeur et de l'année approximative de sédimentation. 69

Figure 25. Coupe transversale d'un tronc d'arbre montrant des cernes de croissance concentriques, l'écorce, l'aubier et le duramen.	72
Figure 26. Courbes dendrochronologiques indicées établies pour les populations d'érable à sucre et de hêtre à grandes feuilles.	74
Figure 27. Distribution de Al dans les cernes de croissance d'un érable à sucre de la station du lac Clair en fonction du temps.	75
Figure 28. Variations des concentrations de Pb élémentaire dans les cernes de croissance d'un érable à sucre et d'un hêtre à grandes feuilles de la station du lac Clair (ppb). Ces données sont comparées à celles des sédiments du lac Clair (ppm).	76
 Chapitre 2 : Sources and Evolution of Pb in dated sediments from Lake Clair, Quebec (Canada): Establishing a Stable Pb Record.	
Figure 1. Lake Clair bathymetric map showing sampling site (modified from D'Arcy, 1993).	122
Figure 2. Radio-chronological data (^{210}Pb and ^{137}Cs) of the top 9.5 cm of Lake Clair sediments.	123
Figure 3. Variations of Pb and Se contents, Pb/Al and Pb isotopic ratios in Lake Clair sediments vs. depth and approximative year of sedimentation.	124
Figure 4. Calculated excess Pb flux and corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in Lake Clair sediments accumulated since 1872 vs. approximative year of sedimentation.	124
Figure 5. Calculated temporal emission of lead to the atmosphere from different sources in United States (modified from Graney et al., 1995).	125
Figure 6. Plot of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ showing the isotopic compositions of lake Clair sediments accumulated between 1916 and 1996.	126
 Chapitre 3: Long-term elemental mass balances and weathering rates in forest soils from lake Clair watershed: Duchesnay Experimental Forest (Quebec).	
Figure 1. Major elements speciation in the mineral horizons of the LCW soil profiles, illustrated by Ti, Fe, Mn, Mg and Al (profile 1).	160
Figure 2. Calculated relative elemental mass balances as a function of depth for group 1 elements, illustrated by Ca, Mg and K.	161

Figure 3. Calculated relative elemental mass balances as a function of depth for group 2 elements, illustrated by Fe and P.	162
Figure 4. Calculated relative elemental mass balances as a function of depth for group 3 elements, illustrated by Cr and Pb.	163
Figure 5. Chemical lead speciation in the mineral horizons of the soils (profile 1).	164
Figure 6. Variations of Pb concentrations and isotopic ratios in the mineral horizons of the two soil profiles.	165

Liste des annexes

Annexe A. Données chronologiques ^{210}Pb et ^{137}Cs des sédiments du lac Clair (en supplément aux chapitres 1 et 2).	173
Annexe B. Analyses élémentaires des eaux profondes et des fluides interstitiels des sédiments du lac Clair (en supplément au chapitre 1).	177
Annexe C. Analyses totales des éléments majeurs contenus dans les sédiments du lac Clair (en supplément au chapitre 1).	179
Annexe D. Analyses totales du soufre et des éléments traces contenus dans les sédiments du lac Clair (en supplément aux chapitre 1 et 2).	183
Annexe E. Diffractogramme de l'échantillon LC-A11 illustrant la composition minéralogique des sédiments du lac Clair (en supplément au chapitre 1).	187
Annexe F. Analyses élémentaires de la matière organique contenue dans les sédiments du lac Clair (en supplément au chapitre 1).	189
Annexe G. Profil de sol typique du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).	191
Annexe H. Organigramme de la démarche méthodologique utilisée pour l'étude des sols du bassin du lac Clair (en supplément au chapitre 3).	193
Annexe I. Analyses élémentaires totales des sols du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).	195
Annexe J. Démarche méthodologique utilisée pour l'analyse séquentielle des sols du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).	197
Annexe K. Extraction séquentielle des sols du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).	199
Annexe L. Analyses élémentaires et isotopiques du Pb dans les sols du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).	205
Annexe M. Analyses minéralogiques des sols du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).	207

- Annexe N.** Microphotographie d'un cristal de biotite partiellement altéré montrant la distribution de certains éléments majeurs (horizon Bhf1 du profil 1), en supplément au chapitre 3. 213
- Annexe O.** Microphotographie d'un cristal de plagioclase partiellement altéré montrant la distribution de certains éléments majeurs (horizon Ae du profil 1), en supplément au chapitre 3. 215

PARTIE 1

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE



CHAPITRE 1

SYNTHÈSE

1.0 Introduction

Au cours des 150 dernières années, l'activité humaine en Amérique du Nord a fortement affecté l'environnement. Qu'il s'agisse du drainage minier acide ou des retombées de polluants atmosphériques, les effets néfastes de ces perturbations sont sans cesse rapportés dans la littérature scientifique (ex. Shirahata et al., 1980; Patterson, 1980; Pacyna, 1986; Nriagu et Pacyna, 1988). Ces activités comprennent, entre autres, l'exploitation et le raffinage de minerais non ferreux (ex. Cd, As, Cu, Sb, Zn, Pb et Se), l'incinération des déchets municipaux (ex. Cd, As, Hg, Sb, Zn et Pb), et surtout la combustion de combustibles fossiles; principale source de Pb et de V dans l'environnement (ex. Shirahata et al., 1980; Patterson, 1980; Pacyna, 1986; Nriagu et Pacyna, 1988). Dans l'atmosphère, ces métaux peuvent parcourir de longues distances, sous la forme d'aérosols ou adsorbés sur de très fines particules et se déposer dans les écosystèmes terrestres et aquatiques, parfois éloignés des sources de pollution (jusqu'à 1000 km du point d'émission, Nriagu et Pacyna, 1988). Par exemple, depuis le début de la révolution industrielle en Amérique du Nord, les émissions atmosphériques en métaux toxiques et par conséquent leur accumulation dans les différents réservoirs terrestres se sont considérablement accrues (ex. Murozumi et al., 1969; Settle et Patterson, 1982; Carignan et Nriagu, 1985; Shen et Boyle, 1987; Rosman et al., 1993, 1994).

L'accumulation et la préservation de ces contaminants dans les sédiments lacustres permettent d'obtenir de précieuses informations sur les conditions passées d'un lac et sur l'évolution de son environnement. Ces dépôts lacustres sont souvent considérés comme de bons indicateurs de la qualité de l'environnement. En effet, les particules sédimentaires, qui s'accumulent sur le fond du lac, sont continuellement enfouies sous des couches de sédiments plus récents. Après un temps relativement court, les sédiments peuvent former un "système pratiquement clos" qui réagit peu avec les autres composantes de la colonne

d'eau du lac (Von Gunten et al., 1997). Lorsque l'isolation des sédiments est complète et que l'intégrité stratigraphique des sections est maintenue, chaque couche sédimentaire représente une archive historique témoignant des conditions environnementales pour une période donnée.

Parmi les métaux "anthropiques" fréquemment observés en excès dans les sédiments récents, le Pb, le Cd et le Hg sont communément analysés en raison de leurs impacts négatifs sur l'environnement et plus spécifiquement sur la faune et la santé humaine (ex. Shirahata et al., 1980; Patterson, 1980; Needelman, 1984; Friberg et al., 1986; Davis et Svendsgaard, 1987). Plusieurs études, menées sur des sédiments lacustres de différentes régions du globe, montrent une augmentation de la contamination en métaux lourds dans les sédiments récents (ex. Edgington et Robbin, 1976; Nriagu et al., 1979; Galloway et Likens, 1979; Goldberg et al., 1981; Carignan, 1989; Rosman et al., 1993; Graney et al., 1995; Hamelin et al., 1997). Ces études, dont la plupart tentent de retracer l'historique d'accumulation des métaux traces, fondent principalement leurs interprétations à partir des variations de concentrations observées sur des profils sédimentaires datés (ex. Nriagu et al., 1982; Evans et al., 1983; Norton et Kahl, 1987). Parmi les études portant sur des lacs du Québec, citons celles de : Ouellet et Jones (1983a) sur les sédiments datés des lacs Tantaré et Laflamme; Carignan (1985) sur des sédiments datés de quatre lacs dans les comtés de Portneuf et de Charlevoix; Carignan (1989) sur des sédiments datés de huit lacs du Temiscamingue et celle de Evans et Rigler (1985) sur des sédiments de trois lacs du Québec et du sud de l'Ontario. Enfin, citons les études récentes de Gélinas et al. (2000) sur les sédiments du lac Hertel (Mt. Saint-Hilaire) et de Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) sur les sédiments datés du lac Tantaré.

Plusieurs processus, propres au bassin versant et au lac lui-même, influencent le transport des métaux dans la colonne d'eau et leur accumulation dans les sédiments (ex. Rasmussen, 1984). Parmi les processus susceptibles d'influencer les profils sédimentaires de métaux traces et ainsi compliquer l'interprétation chronologique de leur accumulation, on retrouve, entre autres : i) des variations de taux d'altération/érosion des matériaux du bassin versant (ex. sols, tills glaciaires etc.); ii) des variations de taux de sédimentation;

iii) la focalisation sédimentaire (*sedimentary focusing*); iv) la bioturbation (mélange des sédiments causé par l'activité des organismes benthiques fouisseurs); v) la diffusion des métaux à travers l'interface eau-sédiment et leur fixation dans les sédiments dans des zones de contrastes d'oxydo-réduction; vi) la bioirrigation ou ventilation des canaux creusés par des organismes benthiques. Par conséquent, l'interprétation des profils sédimentaires de métaux traces ne peut être complète que si elle intègre les données des phases solides et dissoutes et qu'elle tient compte de l'ensemble des processus susceptibles de perturber le registre d'accumulation sédimentaire.

Les données chimiques sur les fluides interstitiels fournissent des informations pertinentes sur la nature et l'ampleur des réactions chimiques qui ont lieu dans les sédiments et à l'interface eau-sédiment. Pourtant, peu d'études dans la littérature scientifique moderne utilisent les profils de métaux traces dans les fluides interstitiels des sédiments de lac. Parmi les études qui traitent du sujet, on retrouve celles de Carignan et Nriagu (1985) sur les sédiments des lacs Clearwater et McFarlane de la région de Sudbury (Cu et Ni); de Carignan et Tessier (1985) sur les sédiments des lacs Tantaré et Clearwater, deux lacs oligotrophes et acides (Zn); de Morfett et al. (1988) et Hamilton-Taylor et al. (1996) qui ont étudié les profils de Pb, Cu, Cd et Zn dans le lac Esthwaite Water; de Gassana et al. (1994) dans le lac Aydat (Co et Ni) et de Huerta-Diaz et al. (1998) dans les lacs Clearwater et Chevreuil, deux lacs acides des régions minières de Sudbury et de Rouyn-Noranda (Pb, Cd, Co, Cu, Ni et Zn). Enfin, citons l'étude de Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) sur la mobilité du Cd dans les sédiments du lac Tantaré, un lac oligotrophe acide du Bouclier canadien. Dans la plupart de ces études, les fluides n'ont été échantillonnés qu'une seule fois, ce qui rend certaines interprétations précaires dans la mesure où, les frontières rédox ne sont pas stationnaires et peuvent migrer d'une saison à l'autre (ex. Hamilton-Taylor et Davison, 1995; Rosenthal et al., 1995).

1.1 Choix du plomb comme indicateur de la pollution anthropique

Nous avons choisi d'utiliser le Pb comme indicateur de la pollution anthropique parce qu'il offre un double avantage. En effet, il permet non seulement d'évaluer

l'ampleur de la contamination par la mesure des concentrations (concentrations dans les sédiments récents souvent supérieures au bruit de fond naturel) mais aussi d'identifier les différentes sources de pollution par l'analyse de ses isotopes stables de dérivation radiogénique (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb). De plus, le plomb n'est pas un élément essentiel (ex. micronutrilites) et peut être toxique à de faibles concentrations pour les êtres vivants. Chez les humains par exemple, la limite acceptable dans le sang est de 10 $\mu\text{g}/\text{dl}$ (Santé Canada, 1996). Chez ces derniers, une intoxication soutenue au Pb peut provoquer des troubles neurologiques graves (ex. saturnisme). Le professeur Clair C. Patterson et ses collègues du California Institute of Technology ont été les pionniers dans les études sur l'accumulation de la fraction anthropique de cet élément dans les bassins sédimentaires récents. Depuis lors, plusieurs études traitant de la contamination en métaux lourds d'origine atmosphérique utilisent le Pb comme indicateur de la pollution anthropique (ex. Chow et al., 1975; Rosman et al., 1993; Ritson et al., 1994; Véron et al., 1993; Graney et al., 1995; Farmer et al., 1996; Hamelin et al., 1997).

Malgré l'avantage offert par le Pb dans l'identification des sources de pollution, la majorité des études n'utilisent pas les rapports isotopiques de Pb et basent leurs interprétations uniquement sur les profils de concentration de cet élément dans les sédiments. En effet, la bonne qualité de préservation des profils de Pb dans les sédiments anoxiques et le succès relatif des datations au ^{210}Pb ont conduit plusieurs chercheurs à conclure que le plomb est peu affecté par des processus diagénétiques précoces. Dans ces articles, on suppose que les variations des concentrations de Pb observées dans les séquences sédimentaires datées reflètent les tendances d'évolution de la contamination par des sources atmosphériques (ex. Koides et al., 1972; Hesslein et al., 1980; Anderson et al., 1987; Carignan, 1985, 1989; Santschi, 1990), ce qui n'est pas toujours vrai. D'autres études ont en effet démontré que la distribution verticale du plomb dans les profils sédimentaires peut être fortement modifiée par des processus post-sédimentaires tels que la diagenèse de la matière organique (ex. Ridgway et Price, 1987) et/ou la diffusion du plomb à l'interface eau-sédiment et à l'intérieur de la colonne sédimentaire (ex. OME, 1982; Kahl et Norton, 1983; Gobeil et Silverberg, 1989; McKee et al., 1989a et b).

De ce qui précède, il ressort que même si les processus diagénétiques précoces peuvent être considérés comme minimes, les profils de concentration seuls ne constituent pas une preuve sans équivoque d'une contamination anthropique et que l'interprétation historique de tels profils devrait être supportée par des données isotopiques. Toutefois, avant d'utiliser le Pb comme indicateur de la pollution anthropique d'origine atmosphérique, il importe de connaître les différentes sources de Pb, leurs signatures isotopiques ainsi que leurs émissions relatives dans l'atmosphère.

1.2 Historique de l'utilisation du plomb

Le plomb présent dans l'atmosphère terrestre résulte en grande partie de l'activité humaine. Il y a 5500 ans, les techniques de raffinage pyrométallurgiques des sulfures de plomb (galène) et la coupellation de l'argent à partir des alliages de plomb ont été développées dans le sud-ouest asiatique et rapidement appliquées en Europe (ex. Patterson, 1972; Settle et Patterson, 1980). Depuis lors, l'utilisation du plomb a augmenté continuellement notamment à cause de sa grande malléabilité et de ses multiples applications. Utilisé dans la fabrication des alliages métalliques, le plomb a connu ses heures de gloire pendant les âges du cuivre, du bronze, du fer et surtout à l'époque romaine pendant laquelle, on observe un pic de production très marqué (fig. 1, Settle et Patterson, 1980). À cette époque (entre 2000 et 1800 B.P.), la production annuelle de plomb était de 80 000 tonnes par an. À cause des techniques rudimentaires utilisées (ex. fours à ciel ouvert) et de l'absence de normes environnementales, une partie de ce plomb (environ 5%) se retrouvait dans l'atmosphère (Patterson, 1972). Ceci a été une source importante de pollution locale, régionale, voire globale, tel que mesuré dans des tourbes au Royaume Uni, dans des sédiments lacustres de Suède, ainsi que dans les glaces du Groenland (ex. Renberg et al., 1994).

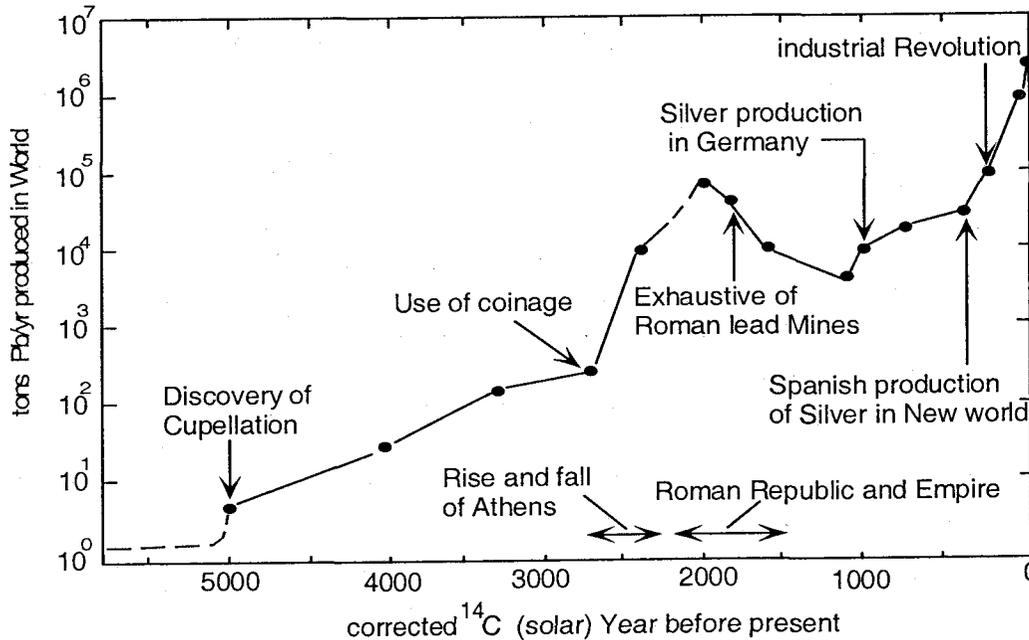


Figure 1: Évolution de la production de plomb depuis les derniers 5500 ans (tirée de Settle et Patterson, 1980).

Depuis l'amorce de la révolution industrielle, l'enregistrement des fluctuations des retombées en plomb dans les glaces polaires montre que le taux de contamination atmosphérique en plomb a augmenté d'un facteur 20 par rapport à l'époque préindustrielle (ex. Murozomi et al., 1969; Rosman et al., 1993). Depuis près de 50 siècles, le plomb fait donc partie de notre quotidien même si les effets néfastes de ce métal n'ont été démontrés que dans des études relativement récentes (ex. Patterson, 1980; Needelman, 1984; Friberg et al., 1986; Davis et Svendsgaard, 1987). Notons toutefois que l'impact de la contamination en Pb en Amérique du Nord peut-être considéré comme négligeable pour la période précédant l'arrivée des Européens.

1.3 Sources de plomb

1.3.1 Sources naturelles

Quoique normalement présent à de faibles concentrations, le plomb est omniprésent dans les matériaux terrestres. Il peut soit provenir de la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium ou former ses propres minéraux desquels sont absents U et Th

(ex. galène). Dans la nature, le plomb existe principalement sous forme de sulfures. La galène (PbS) est particulièrement abondante dans les gîtes de métaux de base en bassins sédimentaires et dans les gîtes de sulfures massifs volcanogènes associés aux arcs insulaires volcaniques du Phanérozoïque (ex. gîtes Kuroko, Japon). On le retrouve également en substitution dans la sphalérite (avec le Zn) ou dans la chalcopyrite (avec le Cu) (ex. Faure, 1986) et parfois, sous forme d'anglésite (PbSO₄) et de cérusite (PbCO₃) qui sont, tous les deux, des produits de l'altération secondaire de la galène (ex. Faure, 1986). Le plomb est aussi présent en trace dans différents types de roches. Il peut facilement remplacer des éléments tels que K, Sr, Ba, Ca et parfois Na dans certains silicates (ex. feldspaths potassiques). Il est également présent en traces dans les zircons et dans les minéraux uranifères. Environ 6% du plomb naturel proviendrait des émissions volcaniques (ex. Sturges et Barrie, 1987). Dans les principales constituantes du globe terrestre, ce métal montre un enrichissement considérable en passant de l'asthénosphère (0,030 ppm) à la croûte continentale (23,1 ppm) ou océanique (0,507 ppm) (ex. Sun et McDonough, 1989).

1.3.2 Sources anthropiques

Les sources anthropiques de plomb sont nombreuses et les principales incluent la combustion des combustibles fossiles, l'exploitation et le raffinage des minerais non ferreux et l'incinération des déchets domestiques et industriels (ex. Shirahata et al., 1980; Patterson, 1980; Pacyna, 1986; Nriagu et Pacyna, 1988; Sturges et Barrie, 1987). Le tableau 1 résume les principales sources et les quantités de plomb émises par chacune d'elles dans l'atmosphère en 1983. De ce tableau, il ressort que la principale source de pollution au plomb était associée à l'ajout des alkyles de plomb comme agents antidétonants dans l'essence des automobiles. Dans les années 80, la quantité de plomb rejetée dans l'atmosphère par les automobiles représentait près de 75 % des émissions totales, soit environ 250 000 tonnes par an (ex. Sturges et Barrie, 1987). À cette époque, le plomb d'origine anthropique représentait entre 96 et 99 % des retombées atmosphériques totales de Pb (ex. Shirahata et al., 1980; Nriagu et Pacyna, 1988).

Tableau 1: Émissions atmosphériques globales de plomb en 1983 (10³ kg/an).
(modifié de Nriagu et Pacyna, 1988)

Combustion de charbon	8158
Combustion d'huile	2419
Combustion de bois	2100
Pyrométallurgie	49 850
Aciérie	7632
Incinération de déchets	2370
Fertilisation	165
Cimenterie	7129
Véhicules automobiles	248 030
Autres	4 500
Total	332 353

1.4 Les isotopes stables de plomb

Le plomb possède quatre isotopes stables de masses 204, 206, 207 et 208. Le ²⁰⁴Pb est l'isotope naturel (plomb commun) alors que les trois derniers sont de dérivation radiogénique et sont issus de la désintégration de ²³⁸U, ²³⁵U et ²³²Th, respectivement. L'évolution des rapports isotopiques du plomb dans les roches et les minéraux est donc fonction des rapports élémentaires U/Pb et Th/Pb (ex. Faure, 1986; Hamelin et al., 1990) et du temps écoulé depuis la formation des matériaux géologiques. Ces deux rapports élémentaires peuvent être modifiés lors de la génération (fusion partielle du manteau) et de la cristallisation des magmas dans la croûte terrestre. De plus, ils peuvent être fractionnés par des processus secondaires comme l'hydrothermalisme, le métamorphisme et la météorisation chimique (ex. Faure, 1986).

Le Pb est un élément hygromagmatophile et donc très incompatible lors de la différenciation des corps magmatiques et lors de la fusion partielle des péridotites fertiles

du manteau terrestre. Conséquemment, cet élément tend à s'enrichir dans les matériaux de la croûte terrestre. Il est principalement concentré dans les roches granitiques riches en minéraux accessoires. Plus ces roches sont vieilles (précambriennes), plus elles seront enrichies en Pb de dérivation radiogénique.

Un point important à souligner est le comportement du Pb lors de l'altération chimique "*chemical weathering*" des roches granitiques et gnessiques du socle et des tills dérivés de l'érosion glaciaire de ces unités lithologiques. Faure (1986) montre clairement que la composition isotopique du Pb dans les eaux de percolation et dans les résidus d'altération varie en fonction de la progression du processus d'altération. En fait, au début de l'altération chimique des roches felsiques, certains minéraux accessoires phosphatés riches en U et Th vont se dissoudre préférentiellement. Ces phases instables comme l'apatite, la monazite et l'allanite vont libérer un Pb très radiogénique par rapport à la composition initiale de la roche totale. Avec l'intensification du processus d'altération chimique, des phases minérales comme les feldspaths et les amphiboles vont progressivement libérer un Pb beaucoup moins radiogénique. Donc, il est important de souligner le fait que des processus naturels préanthropiques et récents peuvent provoquer un fractionnement isotopique pouvant se confondre à l'effet causé par des perturbations anthropiques. Toutefois, sachant que les sols et les affleurements rocheux du sud du Québec sont exposés aux processus de météorisation chimique et mécanique depuis environ 11000 ans (ex. Occhietti et al., 2001), il semble peu probable que ce processus soit encore dominant. De plus, la dissolution de ces phases accessoires ne devrait pas produire un enrichissement significatif des abondances élémentaires en Pb en fonction du temps.

La plupart des gisements de plomb ont des rapports isotopiques moins radiogéniques (moins élevés) que ceux du plomb naturel contenu dans les sols et leurs composantes. En effet, l'accumulation du plomb radiogénique produit par la désintégration radioactive des isotopes-pères (U et Th) cesse quand le plomb est séparé de ces derniers lors de la formation d'un gisement de sulfures de métaux de base (le U et Th étant incompatibles dans la structure cristalline de la galène). Par contre, en fonction du

temps, l'accumulation du plomb radiogénique continue dans la plupart des roches crustales et dans les sols qui en dérivent. (ex. Doe et Stacey, 1974; Shirahata et al., 1980; Hamelin et al, 1990; Monna et al., 1997). En Amérique du Nord, par exemple, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ des émissions anthropiques varie en moyenne entre 1,15 et 1,18, ce qui est faible comparé aux valeurs observées dans les roches de la croûte continentale ($> 1,21$) (ex. Sturges et Barrie, 1987). Une exception existe cependant aux États-Unis où, le plomb couramment utilisé dans l'industrie est issu des gisements de Pb-Zn du Missouri dont les rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ varient entre 1,28 et 1,33 (ex. Shirahata et al., 1980; Sturges et Barrie, 1987). Par ailleurs, on observe des variations de composition isotopique qui sont liées aux âges géologiques des différents gisements exploités. Étant donné que le temps de séjour du plomb dans l'atmosphère n'est que de deux semaines environ, sa composition isotopique dans la troposphère peut changer rapidement en fonction des modifications de production et de l'activité économique (ex. Shirahata et al., 1980).

1.5 Composition isotopique du plomb utilisé dans l'essence

Depuis l'amorce de la période industrielle, la source du plomb qui atteint l'atmosphère est dominée par une composante anthropique. Entre 1920 et 1980, en Amérique du Nord, la signature isotopique du Pb anthropique reflétait principalement celle du minerai utilisé dans la fabrication des antidétonants (ex. Shirahata et al., 1980; Sturges et Barrie, 1987; Carignan et Gariépy, 1995). Ajoutés au carburant des automobiles depuis le milieu des années 20, les alkyles de plomb (tétraméthyle et tétraéthyle de Pb) augmentent l'indice d'octane de l'essence et diminuent les risques de détruire les cylindres lors d'explosions incontrôlées de certains gaz secondaires (Shirahata et al., 1980; Settle et Patterson, 1982). Le tableau 2 présente les compositions isotopiques des principaux minerais de plomb utilisés dans l'essence au Canada et aux États-Unis.

Tableau 2: Compositions isotopiques du plomb utilisé dans l'essence en Amérique du Nord (modifié de Sturges et Barrie, 1987).

Canadian automobile Pb sources	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Bluebell, B.C.	1.13
Brunswick no.6, N.B.	1.16
Brunswick no.12, N.B.	1.16
Reserve, N.B.	1.16
Keymet, N.B.	1.16
US automobile sources	
Durango, Mexico	1.20
Taxco, Mexico	1.19
Cerro de Pasco, Peru	1.20
Casapalea, Peru	1.20
San Cristobal, Peru	1.20
Mt. Isa, Australia	1.04
Broken Hill, Australia	1.04
Mississippi Valley, Missouri	1.28-1.33

1.5.1 Canada

Le plomb utilisé dans la fabrication des antidétonants était presque exclusivement produit au Canada. En fait, moins de 1% de ce plomb provenait de l'extérieur du pays (Sturges et Barrie, 1987). Les agents antidétonants étaient produits par les divisions canadiennes de Dupont et les corporations Ethyl, jusqu'en juin 1985 lorsque Dupont a mis fin à cette production. Le plomb utilisé par Dupont provenait des gisements du Nouveau-Brunswick alors que Ethyl obtenait le sien de la Colombie-Britannique. Notons également que les compositions isotopiques du plomb utilisé au Canada sont peu radiogéniques avec des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ variant en moyenne entre 1,13 et 1,16 (tableau 2). Par conséquent, le Pb anthropique canadien est caractérisé par des valeurs peu radiogéniques. Au Canada, l'utilisation de l'essence au Pb pour les véhicules automobiles est interdite depuis 1990 (Santé Canada, 1996). Dans les carburants, le Pb a été remplacé

par des composés organométalliques de Mn (methylcyclopentadiényle manganèse tricarbonyle ou MMT).

À partir de l'analyse des lichens épiphytiques de type *Evernia mesomorpha*, Carignan et Gariépy (1995) ont estimé la composition isotopique moyenne du Pb dans les aérosols de l'Est du Canada comme suit:

$$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,75 \pm 0,06$$

$$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,44 \pm 0,02$$

$$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37,43 \pm 0,08$$

$$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,150 \pm 0,0003$$

$$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,109 \pm 0,004$$

1.5.2 États-Unis d'Amérique

Contrairement au Canada, le Pb issu des procédés industriels aux États-Unis est caractérisé par une signature isotopique différente de celui qui émane des automobiles. Cette variabilité des compositions isotopiques est connue depuis les mesures faites sur les aérosols, le charbon et l'essence (ex. Chow et Earl, 1970, 1972; Chow et al., 1975; Hamelin et al., 1989). Elle s'explique notamment par les origines diverses des minerais utilisés dans la fabrication des antidétonants. L'utilisation de ces valeurs en tant que traceurs géochimiques pour étudier la circulation atmosphérique de métaux lourds et leur transfert dans les différents compartiments terrestres n'est faite que depuis le début des années 80. Les isotopes du plomb ont été utilisés pour la première fois par Settle et Patterson (1982) pour étudier les variations saisonnières dans les aérosols à Enewetak, dans l'océan pacifique Ouest. Ils ont, entre autres, distingué les aérosols en provenance de l'Asie (avril, 1979) de ceux de l'Amérique du Nord (août, 1979).

Comme au Canada, les additifs de plomb utilisés aux États-Unis d'Amérique étaient produits par Dupont et Ethyl. Avant 1984, Nalco participait également à cette production. Le plomb utilisé aux États-Unis provenait de plusieurs pays dont le Pérou, le

Mexique, l'Australie, et le Canada. Dans les années 70, aux États Unis, l'écart entre les signatures du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du plomb naturel et anthropique a été réduit par l'augmentation de la production de plomb provenant du Missouri. Ces gisements, de la région classique de Mississippi-Valley ont des valeurs $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ exceptionnellement élevées (ex. Shirahata et al., 1980; Sturges et Barrie, 1987). Aux États Unis, les stocks de plomb industriels sont donc très radiogéniques avec des compositions isotopiques semblables à celles mesurées dans les sols. L'utilisation du plomb du Missouri a modifié la composition isotopique du plomb atmosphérique depuis 1967. En effet, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ qui était de $\sim 1,15$ avant 1967 est passé à $\sim 1,20$ en 1974, puis à 1,21-1,23 en 1977 (Shirahata et al., 1980). Toutefois, depuis l'interdiction de la vente d'essence au plomb aux États-Unis vers la fin des années 70, les valeurs de ce rapport varient actuellement entre 1,18 et 1,20 (ex. Shen et Boyle, 1987).

1.6 Courants atmosphériques et transport atmosphérique des contaminants

La figure 2 montre les trajectoires moyennes des dépressions qui affectent l'Est du Canada et plus spécifiquement le Québec. Ces dépressions génèrent en basses altitudes sur toute la partie nord-est du continent américain un flux d'air en provenance du sud et du sud-ouest.

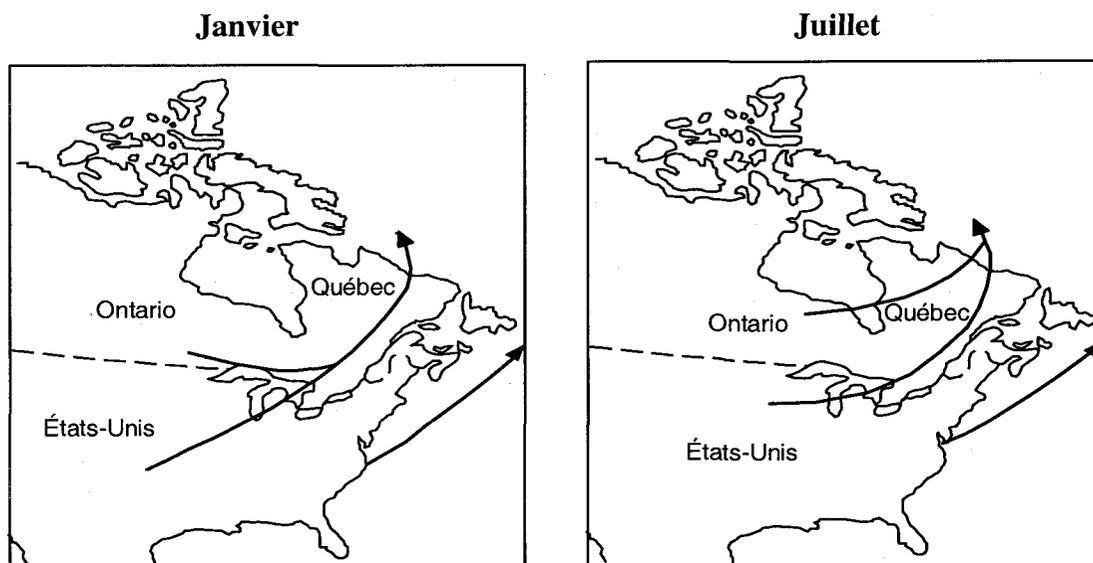


Figure 2. Trajectoires moyennes des dépressions qui affectent le Québec.

Ces vents apportent donc au Québec des polluants atmosphériques émis dans les régions industrialisées et densément peuplées du sud de l'Ontario et du mid-ouest américain (ex. Ouellet et Jones, 1983b; Carignan et Gariépy, 1995; Polissar et al., 2001).

Les émissions atmosphériques peuvent être reliées à leurs régions ou pays d'origine si l'on connaît les compositions isotopiques des pôles de mélange. Sturges et Barrie (1987) ont étudié la composition des aérosols à Dorset, 200 km au nord de Toronto (Canada), afin de distinguer les émanations de voitures aux États Unis de celles au Canada et ont estimé que, dépendant des saisons, 24 à 45 % du Pb mesuré dans les aérosols canadiens étaient d'origine américaine.

Carignan et Gariépy (1995) ont utilisé la composition isotopique du plomb dans des lichens épiphytiques pour retracer les sources de Pb atmosphérique dans le sud du Québec et ont montré que, le Pb récent accumulé dans la vallée du Saint-Laurent est en grande partie (environ 60 %) d'origine américaine. Plus récemment, Simoneti et al. (2000) ont étudié la composition isotopique des lichens et des échantillons de neige dans la province du Québec et sont arrivés à la même conclusion. Toutes ces études démontrent le caractère géographiquement extensif de la contamination au Pb et confirment la conclusion de Ouellet et Jones (1983b) selon laquelle, les régions des Grands Lacs et du mid-ouest américain sont d'importantes sources de pollution atmosphérique pour les régions situées le long du corridor de la vallée du Saint-Laurent.

L'étude de Polissar et al. (2001) sur la nature des contaminants et le transport des aérosols entre le Nord-Est des États-Unis d'Amérique et le sud du Québec est très instructive à ce sujet. À partir de l'analyse élémentaire et statistique multivariée des aérosols captés sur des filtres PM_{2.5} (particulate matter < 2.5 µm) au Vermont, ces chercheurs ont pu estimer les contributions relatives des principales sources de contaminants. En résumé, ces auteurs montrent une contamination maximale en métaux lourds pendant l'hiver et le printemps. Les principales sources identifiées sont la combustion du bois, du charbon, de l'huile ; la production photochimique des sulfates ; la production métallurgique de métaux ; l'incinération des déchets et les émanations des

véhicules motorisés. Les figures 3 et 4 présentent les contributions relatives des différentes sources de contaminant en hiver et en été.

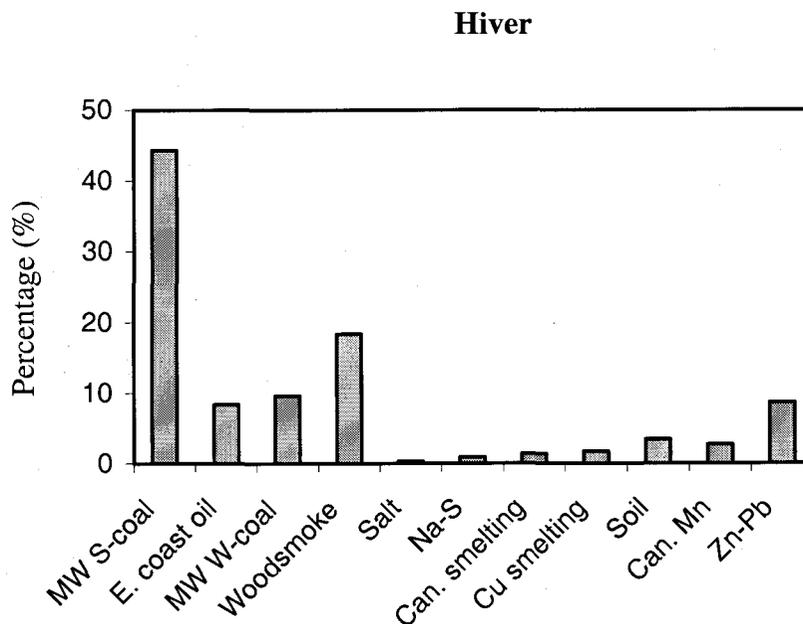


Figure 3. Contributions relatives des différentes sources de contaminants atmosphériques en hiver au Vermont (données de Polissar et al., 2001).

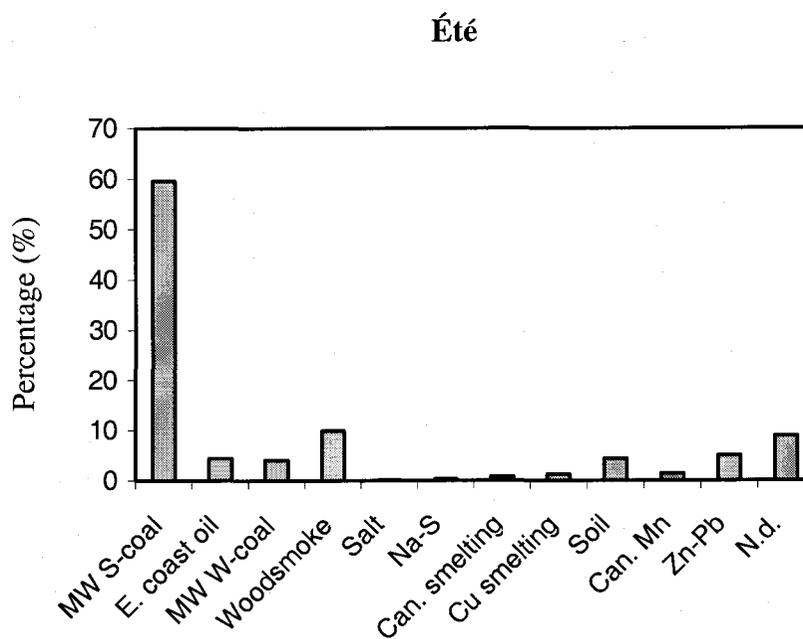


Figure 4. Contributions relatives des différentes sources de contaminants atmosphériques en été au Vermont (données de Polissar et al., 2001).

2.0 Problématique du projet

La présente étude s'inscrit dans le cadre des activités du Réseau de Surveillance des Écosystèmes Forestiers du Québec (RESEF). L'équipe de chercheurs de la direction de la recherche forestière et des chercheurs de l'INRS-Eau-Terre-Environnement s'intéressent depuis quelques années aux stress environnementaux et à l'effet des polluants atmosphériques sur la fertilité des écosystèmes forestiers. Au cours de la dernière décennie, les chercheurs du RESEF se sont aperçus que certaines forêts présentaient des signes de dépérissement prématuré, susceptibles de causer, à plus ou moins long terme, une diminution du rendement des exploitations forestières. Ils ont alors entrepris de rechercher les causes probables de ces perturbations.

La plupart des études portant sur la baisse de productivité des écosystèmes forestiers en Amérique du Nord invoquent des causes climatiques et épidémiologiques (ex. Bernier et al., 1989; McLaughlin, 1996). Cependant, dans certaines régions fortement affectées par les retombées des contaminants atmosphériques, le processus d'acidification des sols semble accentuer la détérioration du couvert forestier (ex. McLaughlin et al., 1987; Ouimet et Camiré, 1995). En effet des études effectuées au Vermont (Leblanc, 1992) et au Québec (Ouimet et Camiré, 1995) ont démontré que les précipitations acides affectent la biodisponibilité des cations basiques dans les sols et la dynamique de croissance racinaire des arbres. En plus d'occasionner une résorption du système racinaire et une saturation des sites d'adsorption des nutriments par l'aluminium, elles causent également des carences foliaires en nutriments pour plusieurs essences d'arbre. En association avec le stress causé par l'ozone contenu dans le smog des régions industrialisées, l'ensemble de ces processus mettent en péril le développement durable de nos forêts (McLaughlin, 1996).

L'émission des polluants atmosphériques affecte directement les écosystèmes forestiers et aquatiques (ex. Fergusson, 1990). Les principaux polluants gazeux sont le CO, le CO₂, le SO₂ et plusieurs oxydes d'azote (NO_x). Malgré les efforts déployés depuis quelques années au Québec, pour réduire les émissions de SO₂ (ex. réduction de ~ 75 %

des émissions de SO_2 par les usines pyrométallurgiques de Cu), la combustion de combustibles fossiles, principale source des NO_x tend à maintenir le pH des précipitations à des valeurs relativement basses. Conjuguées au faible potentiel naturel de neutralisation des précipitations acides des formations géologiques du Bouclier canadien (composition granito-gneissique), ces précipitations affectent fortement la fertilité des sols situés au nord de la vallée du Saint-Laurent (ex. Johnson et al., 1994; Hall, 1994; Duchesne et Ouimet, 1996). À l'opposé, il est important de souligner que les sols forestiers localisés sur la rive sud du Saint-Laurent, et plus spécifiquement les sols reposant sur les formations géologiques des Appalaches du Québec ne montrent pas cette baisse de fertilité. Cette différence s'explique par l'abondance de la calcite et de la dolomite dans les roches sédimentaires appalachiennes (fig. 5). Ces minéraux carbonatés neutralisent efficacement l'acidité des eaux de percolation dans les sols.

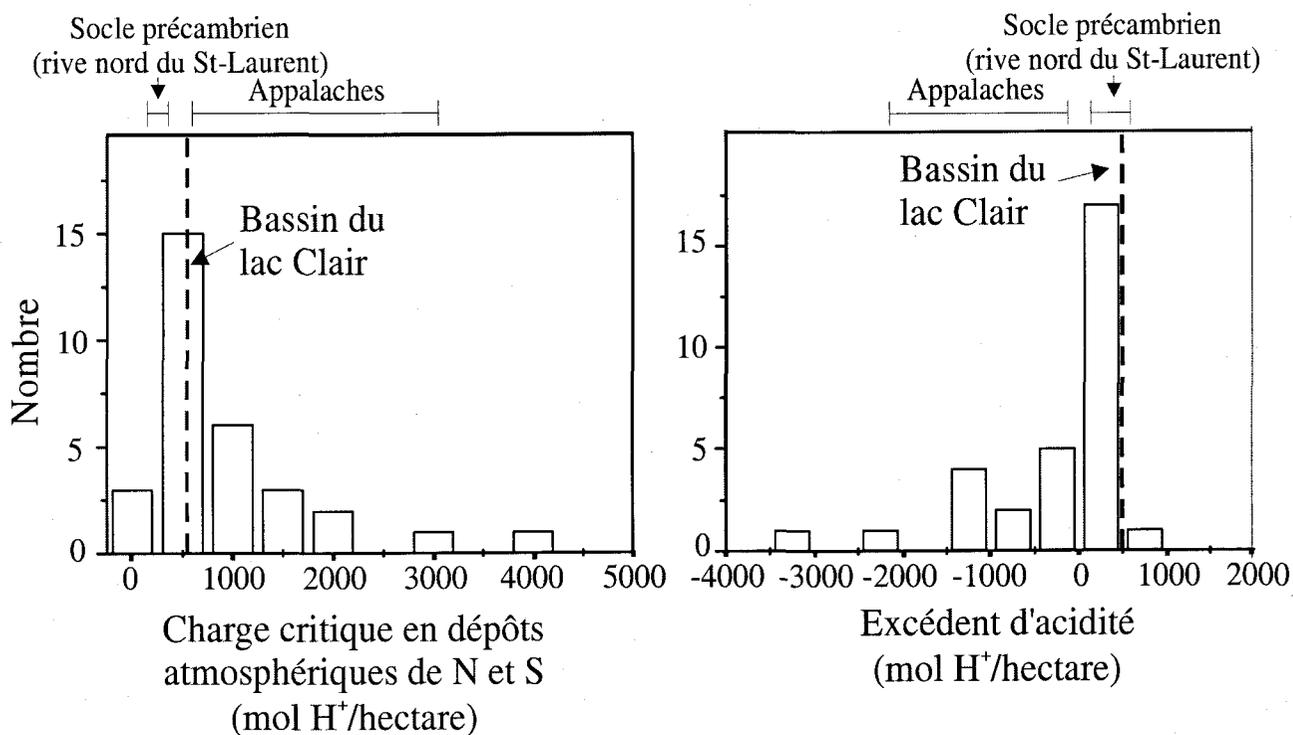


Figure 5. Charge critique en dépôts atmosphériques de N et S et excédent d'acidité calculés pour les 31 stations du RESEF au Québec (données compilées de Duchesne et Ouimet, 1996). Notez que la majorité des stations pouvant supporter une charge critique d'acidité élevée sont situées dans les terrains phanérozoïques des Appalaches du Québec.

Les sols du bassin versant du lac Clair reposent sur des tills quaternaires issus de l'érosion du socle précambrien (riches en SiO_2 et Al_2O_3 et pauvres en CaO et MgO) et sont, par conséquent, très sensibles aux précipitations acides, tel que démontré par des études pédologiques (ex. Laflamme et al., 1990; Houle et al., 1997).

Au début des années 90, les précipitations recueillies sur le bassin du lac Clair (pH moyen = 4,1) étaient environ 30 fois plus acides qu'une pluie en équilibre avec le CO_2 atmosphérique (Laflamme et al., 1990). Des données récentes montrent que la fraction échangeable des sols s'est considérablement appauvrie en cations basiques, particulièrement en Ca, au cours des 50 dernières années (Houle et al., 1997).

Tout comme les polluants gazeux, des quantités importantes de métaux traces dont le plomb sont également émis dans l'atmosphère lors de la combustion des combustibles fossiles et par d'autres activités anthropiques (ex. Shirahata et al., 1980; Patterson, 1980; Pacyna, 1986; Nriagu et Pacyna, 1988). Par conséquent, parallèlement à l'acidification des sols, le bassin du lac Clair a également reçu des quantités sans cesse croissantes de ces métaux au cours du dernier siècle. Plusieurs de ces métaux (ex. Pb, Cd et Hg) ne sont pas essentiels aux plantes et pourraient devenir phytotoxiques à certaines concentrations. Toutefois, peu de données écotoxicologiques sont disponibles pour évaluer l'impact de ces éléments xénobiotiques sur la croissance des arbres.

Quoique difficilement pondérables, les stress environnementaux associés aux polluants atmosphériques peuvent se combiner à ceux causés par les changements climatiques et accentuer le dépérissement de certains écosystèmes forestiers (ex. Shortle et Bondietti, 1992). Notre mandat était donc d'effectuer une étude géochimique des sols du bassin versant et des sédiments du lac Clair, afin de mieux cerner l'ampleur et l'historique de la contamination du bassin forestier par des polluants d'origine atmosphérique. Étant donné l'impact considérable des retombées de polluants acidifiants sur le bassin du lac Clair, il aurait été évident de procéder à l'analyse des accumulations historiques en composés azotés et sulfurés dans les sédiments et les sols. Toutefois, ces éléments sont soit des macro ou micro-nutriments dans l'écosystème forestier et dans la

flore bactérienne des sédiments de lac. Le registre d'accumulation est donc trop perturbé pour pouvoir retracer des évolutions historiques. Pour minimiser ce problème, nous avons choisi d'utiliser des métaux traces essentiellement xénobiotiques afin d'évaluer cette évolution. De plus, notons qu'en général, les concentrations en Pb sont couplées aux émissions de polluants acidifiants. Ces données sont comparées aux données dendrogéochimiques afin de valider d'une façon indépendante l'évolution séculaire de la contamination du bassin forestier. Ces données et interprétations sont essentielles pour contraindre les différents modèles prédictifs sur l'évolution future de la fertilité des sols forestiers et conséquemment son impact sur le processus de dépérissement des forêts.

3.0 Objectifs du projet

L'objectif principal de cette thèse de doctorat est de reconstituer l'évolution de la contamination du bassin du lac Clair par des métaux lourds d'origine anthropique à partir de l'étude des sédiments, des sols et des arbres. Le choix de ce bassin forestier est principalement dicté par le fait qu'il est le mieux instrumenté et documenté du RESEF. De plus, l'érablière de ce bassin est en état de dépérissement avancé et par analogie pourrait refléter le devenir de nombreux bassins forestiers dans l'hypothèse où, la quantité de polluants acidifiants atmosphériques se maintient ou augmente dans le futur.

Étant donné qu'une quantité significative de matériel sédimentaire et de la fraction dissoute du lac provient de l'érosion/altération du bassin versant, nous avons également effectué une caractérisation pédologique et géochimique des sols du même bassin (voir chapitre 3). L'étude des sols devrait nous permettre d'établir le bruit de fond géochimique du bassin. De plus, pour comprendre l'évolution de la fertilité des sols et évaluer l'intensité du processus de météorisation chimique, responsable de l'appauvrissement en nutriments des sols, une attention particulière est mise sur la spéciation des éléments dans les sols du bassin versant. Ces données permettent d'évaluer les gains et pertes élémentaires et d'expliquer certaines caractéristiques des eaux du lac et en particulier son caractère neutre à légèrement alcalin qui contraste fortement avec l'acidité des précipitations. L'étude devrait permettre de mieux comprendre les mécanismes de

transport et de migration du Pb anthropique dans les sols forestiers du bassin versant. Cette information est importante car même si nous savons que le processus de bioaccumulation des métaux dans les cernes de croissance implique surtout le sol forestier, nous savons peu de chose sur l'endroit précis dans le sol où se fait l'absorption des contaminants métalliques.

L'étude des sédiments, quant à elle, devrait nous permettre de mieux comprendre les processus qui contrôlent l'accumulation des métaux traces dans les sédiments lacustres et d'évaluer la possibilité d'utiliser le Pb et ses isotopes de dérivation radiogénique pour retracer l'historique de la contamination anthropique en métaux traces du bassin du lac Clair. Plus spécifiquement il s'agit de :

i) Étudier la distribution de Pb dissous dans les fluides interstitiels des sédiments et dans l'eau du lac afin de comprendre son comportement géochimique;

ii) Documenter l'évolution des concentrations de Pb et d'autres métaux traces en fonction du temps et de leurs histoires sédimentologiques;

iii) Identifier les différentes sources de Pb (anthropiques vs. naturelles) et évaluer leurs contributions relatives dans les sédiments du lac Clair.

Pour la première fois, dans un projet portant sur l'étude de l'accumulation de contaminants atmosphériques dans un bassin forestier, nous démontrerons que l'évolution des retombées en métaux lourds anthropiques enregistrée dans les sédiments du lac Clair a également été enregistrée par les cernes de croissance des arbres du même bassin. Ce point est important car il permet de valider les différentes approches de monitoring en milieu forestier.

4.0 Présentation de la station

Le bassin du lac Clair, de la station forestière de Duchesnay, est situé à 50 km au nord-ouest de la ville de Québec (fig. 6). Cette forêt expérimentale permet d'étudier

l'impact des stress environnementaux et des changements climatiques sur les écosystèmes forestiers (ex. Laflamme et al., 1990; Houle et al., 1997). Au cours des 15 dernières années, plusieurs équipements y ont été installés afin de monitorer, à long-terme, l'évolution des conditions atmosphériques et écosystémiques (ex. Laflamme et al., 1990; Houle et al., 1997). La plupart des travaux de recherche menés sur la station visent une meilleure compréhension des impacts des polluants atmosphériques et des changements climatiques dans les écosystèmes forestiers. À l'exception d'une coupe sélective vers 1945 (fig. 7), il n'y a pas d'évidences d'importantes périodes de déforestation dans le bassin du lac Clair qui est demeuré forestier et inhabité au cours des 18 derniers siècles (Richard et al., 2000).

4.1 Le lac Clair : contexte biophysique

D'une superficie de 0,35 km², le lac Clair est un petit lac oligotrophe du Bouclier canadien, situé dans la partie nord de la station forestière de Duchesnay à environ 270 m d'altitude (fig. 7). Ce lac est encaissé dans un bassin versant de type forestier constitué de 17% de résineux et de 83% de feuillus. Le climat de la région est de type tempéré continental avec une moyenne annuelle de 1300 mm de précipitation et une température moyenne de 3,4°C (ex. Houle et al., 1997). Le socle rocheux est principalement constitué de gneiss précambriens felsiques appartenant à la province géologique du Grenville. Il est recouvert de tills quaternaires pouvant atteindre 4 mètres d'épaisseur par endroits. Ces tills sont recouverts par des sols forestiers de type podzol ferro-humique. La limpidité des eaux du lac témoigne d'une faible productivité algale (chlorophylle a : $1,67 \pm 0,92 \mu\text{g/l}$; phosphore total : $4,24 \pm 0,23 \mu\text{g/l}$; D'Arcy, 1993), d'une faible concentration en composés organiques dissous (COD : $1,85 \pm 0,13 \text{ mg/l}$) et d'un faible apport de particules détritiques provenant de l'érosion du bassin versant. Durant la stratification d'été (juillet-août), la profondeur de l'épilimnion est d'environ 6 mètres. Le temps de séjour de l'eau du lac est d'environ 3 ans (D'Arcy, 1993). Une quantité non négligeable de particules de minéraux silicatés provient de l'érosion des sols et tills du bassin versant et aussi probablement de sources atmosphériques (ex. érosion éolienne des terres agricoles).

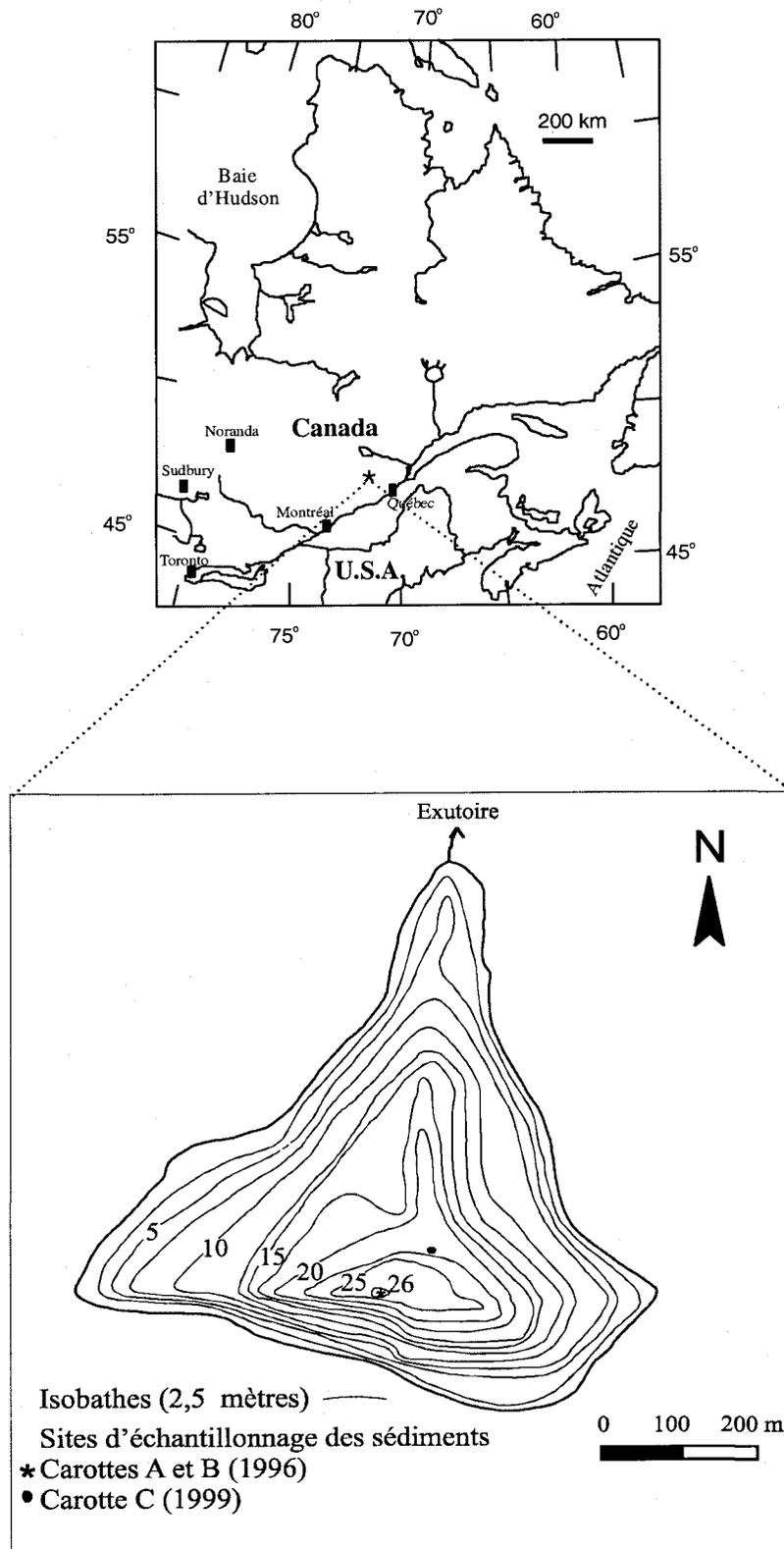


Figure 6. Carte bathymétrique du lac Clair montrant les sites d'échantillonnage des sédiments (modifiée de D'Arcy, 1993). Insertion: localisation de la station du lac Clair.

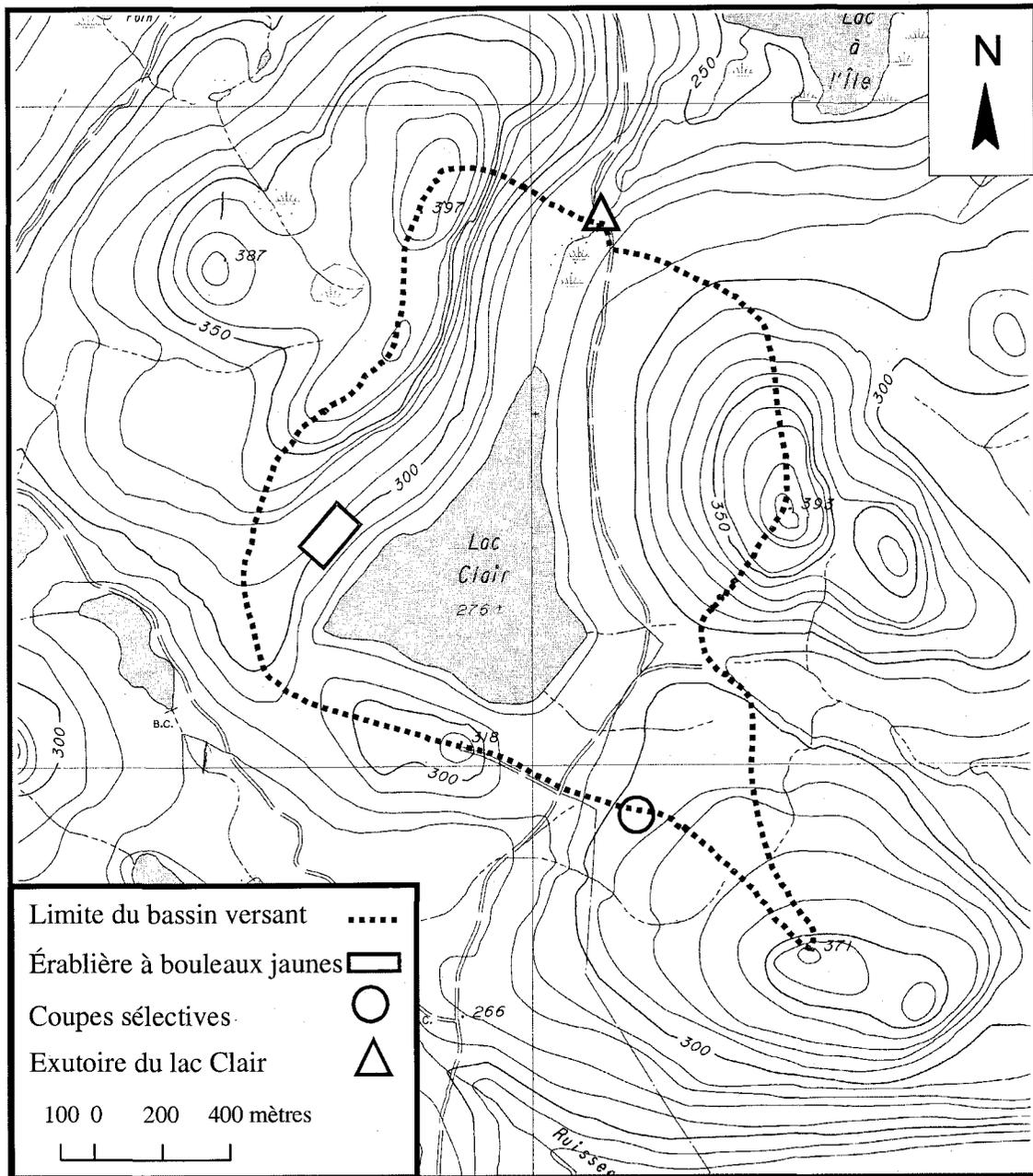


Figure 7. Carte topographique de la station du lac Clair montrant les limites du bassin versant.

Les particules sédimentaires sont principalement dérivées de sources locales. Il s'agit surtout de fines particules organiques d'origine aquatique (phyto et zooplancton) et de débris forestiers (pollens, spores, fragments de feuilles, etc.) provenant de la forêt avoisinante.

Dans la section suivante, nous présentons la méthodologie utilisée pour l'échantillonnage et l'analyse des sédiments, des fluides interstitiels et des arbres. La méthodologie utilisée pour l'étude des sols est décrite à la section 3 du chapitre 3.

5.0 Méthodologie

5.1 Échantillonnage

5.1.1 Échantillonnage et préservation des sédiments et des fluides interstitiels

Le carottage des sédiments, effectué par des plongeurs, a été réalisé en utilisant des tubes en acrylique de 9,5 cm de diamètre interne. Trois carottes ont été prélevées dans la partie la plus profonde du lac. Deux carottes de 50,25 et 10 cm de longueur (respectivement carottes A et B) ont été prélevées à l'automne de 1996 à 26 m de profondeur. Le prélèvement de la carotte B avait pour objectif de vérifier si les variations géochimiques observées dans la section dite «anthropique» des sédiments de la carotte A (entre 0 et 9,5 cm de profondeur) étaient reproductibles d'un site à l'autre. Une troisième carotte de 30 cm de longueur (carotte C) a été prélevée à l'automne de 1999. Les sites échantillonnés ont été localisés grâce à l'utilisation d'un sonar et d'un système de positionnement par satellite (GPS). Afin de préserver l'intégrité texturale et structurale des sédiments qui contiennent beaucoup d'eau (de 93,5 à 98 % poids), l'utilisation d'une plate-forme submersible manipulée par des câbles a été nécessaire pour le transport du matériel d'échantillonnage. L'ensemble du matériel utilisé a été préalablement décontaminé au laboratoire de l'INRS-Eau-Terre-Environnement à l'aide d'une solution d'acide nitrique Aristar™ (20%) et d'eau ultrapure de type Milli-Q™ (> 18 MΩ cm).

Les sédiments carottés ont été aussitôt extrudés sur les berges du lac et sectionnés en tranches de 0,5 cm d'épaisseur sur les 10 premiers cm de chaque carotte (sauf un échantillon à 4,38 cm). Pour les carottes A et C, des tranches contiguës de 1 cm d'épaisseur ont également été récoltées entre 10 et 20 cm de profondeur, puis des tranches de 1 cm sur deux sur le reste des carottes. Les sédiments ont été placés dans des pots en plastique préalablement décontaminés, étiquetés et conservés à l'obscurité dans des glacières maintenues à environ 5°C.

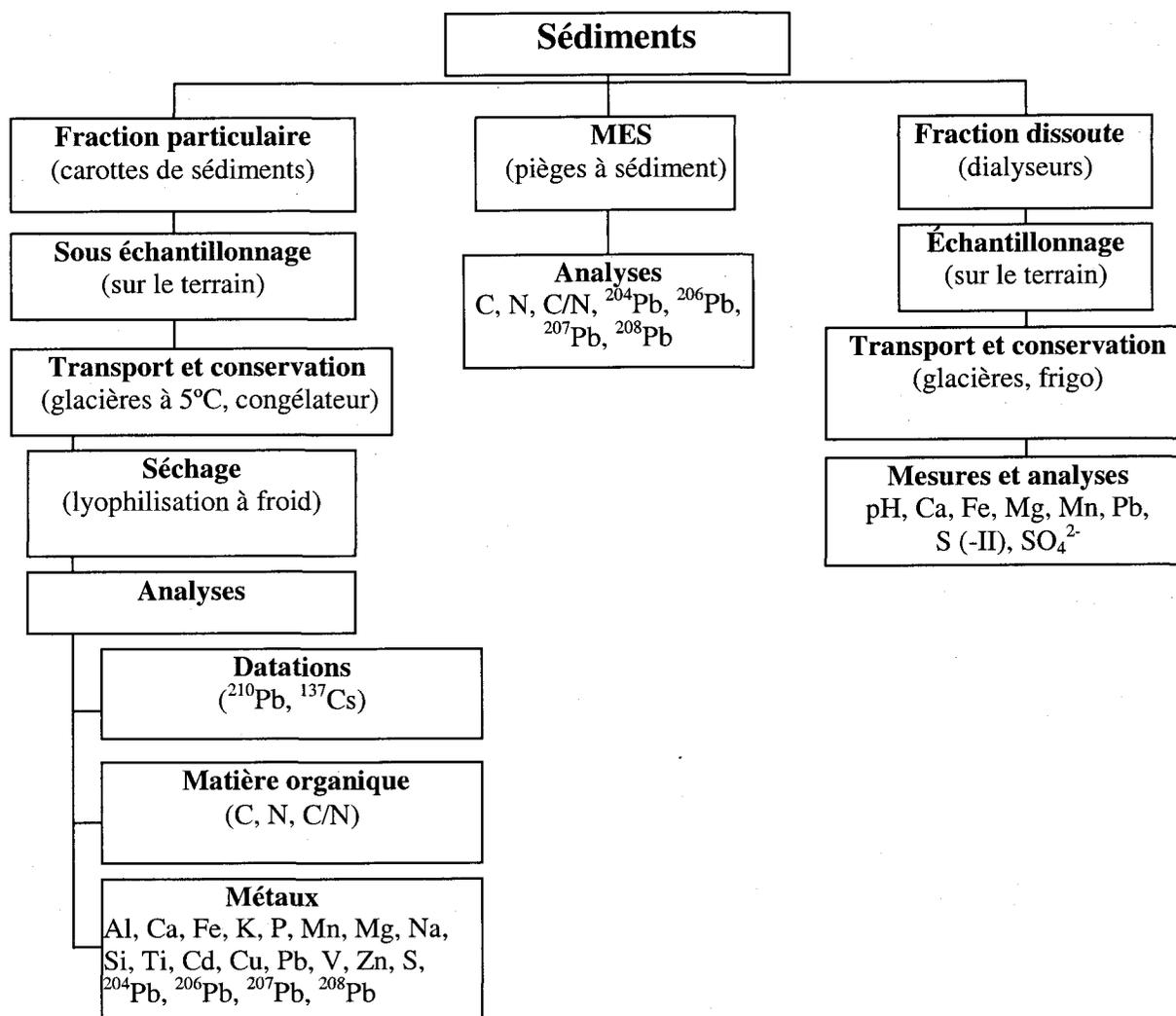


Figure 8. Organigramme logique de la démarche méthodologique utilisée pour l'étude des sédiments du lac Clair.

Au laboratoire, chaque sous-échantillon a été divisé en deux aliquotes destinés aux déterminations radio-isotopiques et aux analyses chimiques. Les échantillons ont par la suite été lyophilisés et conservés dans des conditions anhydres pour l'ensemble des procédures de mise en solution. Au total, 46 sous-échantillons ont été préparés à partir des sédiments de la carotte A, alors que 21 sous-échantillons ont été prélevés à partir de la carotte B. Pour sa part, l'échantillonnage de la carotte C a permis d'obtenir 39 sous-échantillons.

Des échantillons de fluides interstitiels ont également été prélevés aux deux sites d'échantillonnage (22 et 26 m). Pour ce faire, deux dialyseurs en acrylique (résolution verticale de 1 cm) ont été installés par des plongeurs lors de chaque carottage et récupérés trois semaines plus tard. Ces dialyseurs ont permis de récolter des échantillons d'eau interstitielle dans les 10 premiers centimètres sous l'interface eau-sédiment. Afin de comparer les concentrations mesurées dans les fluides interstitiels à celles des eaux du lac, des échantillons de la colonne d'eau ont également été prélevés par ces mêmes dialyseurs. Le prélèvement a été effectué à une hauteur de 5 cm au-dessus de l'interface eau-sédiment. Les bouteilles utilisées pour l'échantillonnage ont été préalablement acidifiées avec de l'acide chlorhydrique. Au laboratoire, les échantillons ont été conservés au réfrigérateur en attendant d'être analysés. Le conditionnement et l'échantillonnage des dialyseurs ont été effectués selon la méthode décrite par Carignan et al. (1994a).

5.1.2 Échantillonnage des arbres

Le carottage des arbres a été effectué à l'été de 1995 en périphérie de la zone expérimentale. Les arbres sélectionnés ne montraient pas d'évidences de pathologie ou de malformation. Le carottage a été réalisé en utilisant une sonde de Pressler préalablement décontaminée à l'aide d'une solution d'éthanol. Cette technique d'échantillonnage, utilisée depuis longtemps, n'a aucun effet néfaste sur la croissance de l'arbre. Deux carottes de 5 mm de diamètre ont été prélevées sur chaque arbre à environ 1,5 m de hauteur. Les échantillons ont été par la suite placés dans des sacs en plastique étiquetés et transportés au laboratoire.

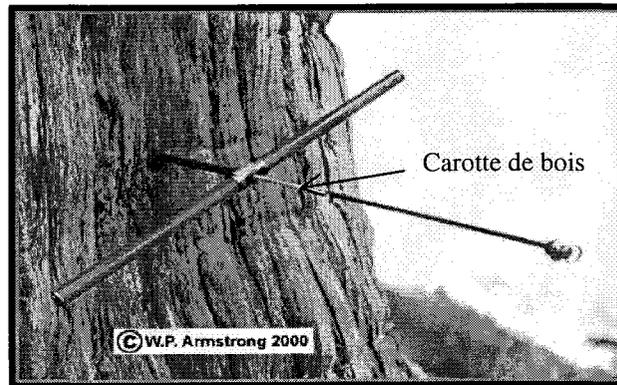


Figure 9. Technique utilisée pour l'échantillonnage des arbres du bassin du lac Clair (modifiée de Armstrong 2000).

5.2 Méthodes analytiques

5.2.1 Analyses radiochronologiques

Les sédiments des trois carottes ont été datés en mesurant l'activité du ^{210}Pb et du ^{137}Cs . L'activité des isotopes radioactifs a été mesurée par spectrométrie gamma à basse intensité (ex. Appleby et Oldfield, 1978) couplé à un système d'atténuation de l'effet Compton (département de biologie de l'Université de Montréal). Les résultats ont été corrigés pour la géométrie de l'échantillon et pour l'auto-adsorption (Carignan et al., 1994b). L'efficacité du comptage a été mesurée en préparant des sédiments secs de densités variables marqués à l'aide de solutions normalisées (AMERSHAM) contenant différents isotopes radioactifs (QCY.48), ^{210}Pb (RBZ.44) et ^{226}Rn (RAY.44). En raison des courtes demi-vies de ces deux radio-isotopes (22,3 ans pour le ^{210}Pb et 30 ans pour le ^{137}Cs), seuls les premiers 10 cm de sédiments sous l'interface eau-sédiment ont été datés à partir de l'activité de ces deux radio-isotopes. Dans la plupart des sédiments de lac de cette partie du Bouclier canadien, cet intervalle correspond généralement à la section anthropique de la colonne sédimentaire (ex. Carignan, 1989).

5.2.2 digestion totale des sédiments

Tous les acides utilisés lors des différentes étapes de mise en solution des sédiments ainsi que lors du prélèvement des fluides interstitiels sont de type Seastar™ (qualité ultratrace). L'eau est de type Milli-Q™ et caractérisée par une résistivité supérieure à 18 MΩ cm.

Une fraction représentative de chaque échantillon (~ 200 mg) a été dissoute et mise en solution dans des bombes de Téflon Savilex™. L'attaque s'est amorcée par une étape de minéralisation de la matière organique à l'aide d'une solution diluée de HNO₃ (5ml HNO₃ : 5ml H₂O) sur une plaque chauffante maintenue à 150°C. L'attaque s'est ensuite poursuivie par une minéralisation acide avec un mélange d'eau régale (0,5 ml HNO₃ : 1,5 ml HCl) et de HF (2 ml) pendant 24 heures à 125°C. Après ajout de HClO₄ et évaporation à sec, l'échantillon était remis en solution avec du HNO₃ 5% et les solutions finales jaugées à 50 ml avec de l'eau Milli-Q™. Les analyses ont été effectuées par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (SEASP / ICP-AES) au laboratoire de chimie inorganique du Ministère des Ressources Naturelles du Québec (Direction de la recherche forestière) et par spectrométrie de masse à source plasma (SMSP / ICP-MS) au laboratoire de Géochimie des ultratrace de l'INRS-ETE. Les éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P et Ti) ont été dosés par ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3000) alors que, les éléments traces et ultratrace (Pb, V, Zn et Se) ont été analysés par ICP-MS (VG plasma Quad PQ²⁺). Afin de vérifier la procédure de mise en solution et la précision des analyses, les matériaux de référence MESS-2 et PACS-2 du National Research Council of Canada ont été régulièrement soumis aux mêmes traitements que les sédiments. La précision des analyses est supérieure à 1 % pour les éléments majeurs et varie entre 5 et 15 % pour les éléments traces. Dans les blancs, les concentrations étaient toujours négligeables, comparées à celles mesurées dans les échantillons.

Nous avons également déterminé la composition élémentaire (C, N et C/N) des sédiments, de la matière en suspension récoltée dans les trappes à sédiments et de différentes sources de matière organique susceptibles de se retrouver dans les sédiments

du lac Clair (ex. arbres du bassin versant, zooplancton). Le carbone total et l'azote total ont été dosés à l'aide d'un analyseur élémentaire NCS (Carlo-Erba NA-1500) au laboratoire de chimie de l'INRS-ETE. Cet appareil permet d'analyser simultanément les deux éléments avec une précision de $\pm 0,01\%$. L'oxydation de la matière organique était favorisée par l'ajout d'oxyde de vanadium aux échantillons secs dont le poids initial variait entre 2 et 3 mg. Le contrôle de la qualité des analyses était assuré par l'utilisation de duplicata et de standards certifiés (PACS-1 et feuilles de pêcheurs) du National Research Council of Canada.

5.2.3 *Extraction partielle des sédiments*

Lors de la digestion totale d'un échantillon de sédiment, les résultats sont relativement faciles à interpréter lorsqu'il s'agit d'éléments tels que le sodium qui provient principalement de la fraction détritique silicatée des sédiments. Par contre, dans les sédiments, l'interprétation des variations du contenu en Fe et Mn est plus complexe puisque ces éléments peuvent se retrouver dans la fraction détritique silicatée, dans les oxydes et hydroxydes de Fe et de Mn ou associés à de la matière organique. D'autres éléments peuvent également être présents sous la forme de cations échangeables, de carbonates ou adsorbés sur les particules sédimentaires. Les métaux associés aux sulfures, aux oxyhydroxydes de Fe et de Mn et ceux complexés ou adsorbés sur de la matière organique sont susceptibles d'être remobilisés suite à des variations des propriétés physico-chimiques des fluides interstitiels (ex. pH, Eh, etc.) au contact des particules sédimentaires.

Afin d'évaluer l'extractibilité potentielle des métaux contenus dans les sédiments du lac Clair, nous avons procédé à une extraction partielle des sédiments à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique diluée (ex. Lum et Gammon, 1985; Szefer et al., 1995). L'attaque impliquait l'utilisation de l'acide chlorhydrique à froid (10 ml de HCl :1M pour 200 mg de sédiment) avec agitation automatisée pendant 2 heures. Cette attaque permet la mise en solution des principales phases carbonatées, des revêtements amorphes d'hydroxydes de Fe et de Mn et la libération des métaux qui leur sont associés. Toutefois, l'attaque ne détruit pas la matière organique ni les phases minérales silicatées. Après

centrifugation et filtration, les solutions ont été jaugées à 25 ml avec de l'eau Milli-Q. Le dosage des éléments extractibles a été effectué par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES; Perkin Elmer Optima 3000) au laboratoire de Géochimie des ultratracés de l'INRS-ETE.

5.2.4 Analyse des fluides interstitiels des sédiments

Au laboratoire, les sulfures dissous S(-II) ont été analysés dans les 4 à 6 heures suivant l'échantillonnage par colorimétrie (660 nM; Cline, 1969) ; la limite de détection était de 4 nM. Les concentrations de sulfate (SO_4^{2-}) ont été déterminées par chromatographie ionique (Dionex) en utilisant une colonne anionique de type AS14A-SC ; la limite de détection était de 0,12 μM . Les concentrations en cations majeurs (Ca, Fe, Mg, Mn) ont été mesurées par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP-AES ; Vista AX CCD). L'analyse du Pb a été effectuée par injection multiple avec un spectromètre d'absorption atomique (Perkin-Elmer SIMAA 6000, Autosampler AS-72) couplé à un four graphite et un correcteur Zeeman. La méthode analytique utilisée est celle de la concentration sur la tige (3x40 μl). Le contrôle de la qualité a été testé en utilisant les échantillons certifiés appropriés (SLRS-3 pour les métaux traces et 1643d pour les cations majeurs). L'analyse des fluides interstitiels a été effectuée au laboratoire de chimie de l'INRS-ETE.

5.2.5 Analyses dendrochronologiques

Au laboratoire, les échantillons ont d'abord été poncé jusqu'à ce que les cellules du bois soient parfaitement visibles sous une loupe binoculaire (40x). Par la suite, les échantillons ont été découpés cerne par cerne en comparant les cernes avec les patrons de croissance radiale préalablement établis à partir d'autres carottes ou galettes. Chaque cerne a été ensuite daté puis mesuré à l'aide d'un micromètre Henson (précision : 0,01 mm). Ces données ont été par la suite intégrées dans un système informatisé permettant leur traitement statistique et la production de courbes de croissance (séries

dendrochronologiques). Ces analyses ont été effectuées au laboratoire de dendrochronologie du Centre Géoscientifique de Québec.

Les échantillons ont été par la suite pesés, séchés à l'air et conservés dans un dessiccateur en attendant d'être analysés. Afin de minimiser les risques de contamination, le port de gants était nécessaire pendant l'échantillonnage et durant toutes les étapes de comptage et de mise en solution des cernes.

5.2.6 Analyses dendrogéochimiques

Une fraction représentative (~100 mg) de chaque cerne a été dissoute et mise en solution à l'aide d'une solution concentrée d'acide nitrique Seastar™ (7,5 ml) dans des bombes de Téflon Savilex™. Ces bombes étaient fermées et maintenues à 150°C sur une plaque chauffante pendant 24 heures. Pour certains échantillons montrant la présence de résidus après la première digestion, une seconde attaque nitrique de 12 heures fut nécessaire. Après évaporation à sec, le résidu de bois était remis en solution avec du HNO₃ (5%) et les solutions finales jaugées à 50 ml avec de l'eau Milli-Q™. Le Pb a été dosé par spectrométrie de masse à source plasma (VG plasma Quad PQ²⁺) au laboratoire de Géochimie des ultratrace de l'INRS-ETE. Le contrôle de la qualité des analyses a été effectué en soumettant les matériaux de référence Pine Needles et Apple Leaves du National Institute of Standards and Technology aux mêmes traitements que les échantillons de bois. La précision des analyses varie entre 5 et 15%. Comparées aux échantillons, les concentrations dans les blancs analytiques étaient toujours négligeables.

6.0 Présentation des résultats

Les profils géochimiques de Pb élémentaire présentés en fonction de la profondeur (fig. 10) révèlent que les carottes A et B, prélevées à 26 m de profondeur, montrent des variations géochimiques assez similaires sur les premiers 9,5 cm de la colonne sédimentaire. De plus, les données sur l'activité du ²¹⁰Pb dans les sédiments de ces carottes suggèrent des âges assez semblables pour cet intervalle (figs. 11 et 12). Les

similitudes observées entre ces deux carottes suggèrent une accumulation sédimentaire relativement uniforme dans la partie profonde du lac. Ces similitudes suggèrent que les variations géochimiques observées dans la section «anthropique» de la colonne sédimentaire sont reproductibles. Afin d'alléger le texte, nous ferons référence, dans les discussions subséquentes, à la carotte A pour le site d'échantillonnage situé à 26 m de profondeur.

La carotte C, prélevée à 22 m de profondeur, est différente des deux autres à bien des égards. Par exemple, les concentrations maximales de Pb élémentaire et de ^{137}Cs y sont observées autour de 6,25 cm de profondeur, comparativement à 2-3 cm dans les carottes A et B (figs. 10 et 13). De plus, les sédiments de cette carotte sont caractérisés, pour tous les éléments analysés, par des abondances inférieures à celles mesurées dans les carottes A et B. Ces caractéristiques géochimiques sont typiques d'une section sédimentaire affectée par une forte bioturbation (ex. Iskandar et Keeney, 1974; Tessier et al., 1994; Matisoff, 1995). Alternativement, ce dernier constat pourrait, en partie, s'expliquer par le phénomène de focalisation sédimentaire (ex. Anderson et al., 1987; Hamilton-Taylor et al., 1993; Crusius et Anderson, 1995). En effet, la morphométrie du lac Clair (berges abruptes) est propice à ce phénomène qui consiste en un transport continu de particules sédimentaires (fraction argileuse surtout) et des métaux qui leur sont associés et ce, des zones moins profondes vers la partie abyssale du lac (voir section suivante).

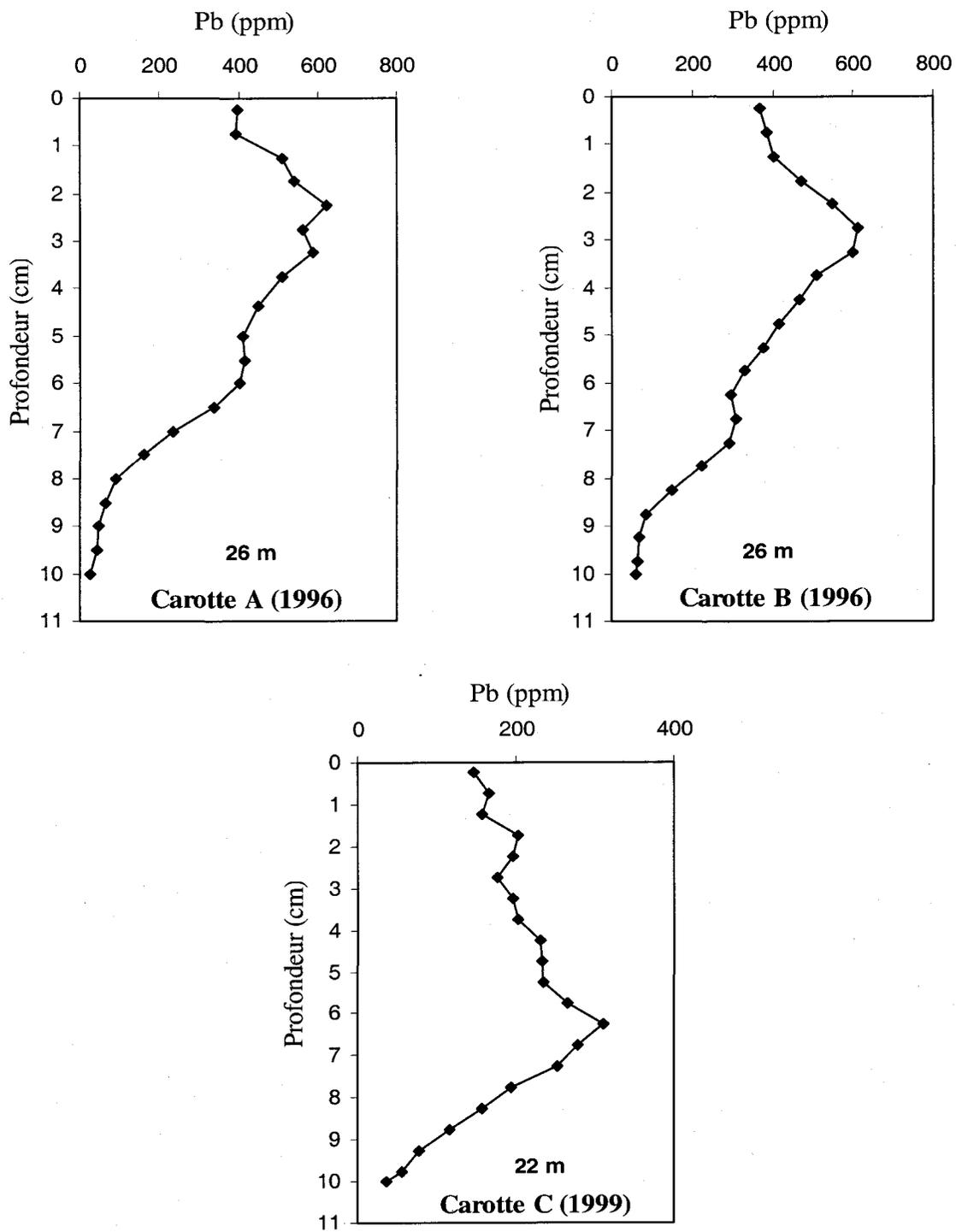


Figure 10. Variations des concentrations totales de Pb dans les sédiments des carottes A, B et C. Cette figure montre également les similitudes observées entre les carottes A et B prélevées à 26 m.

Carotte A (1996)

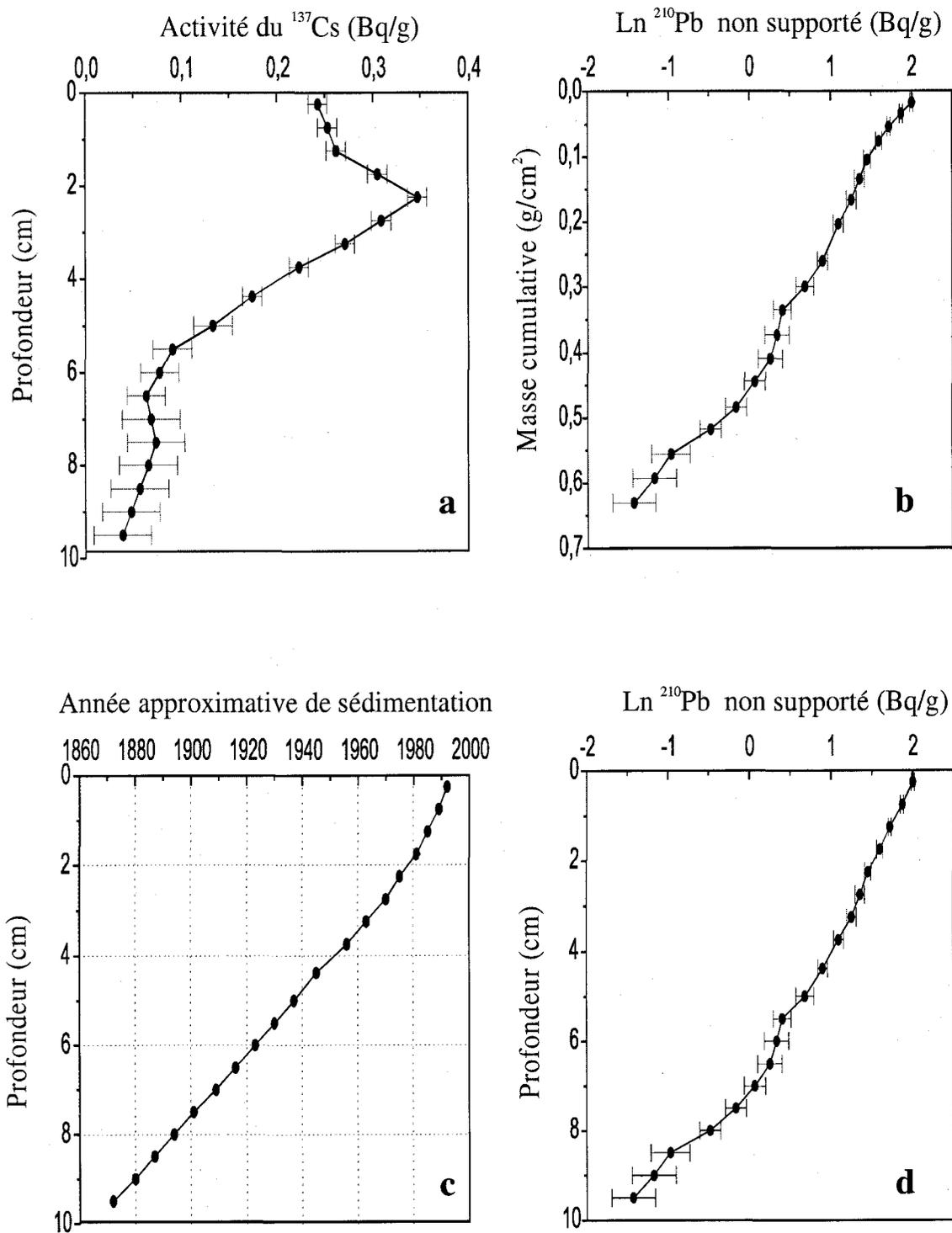


Figure 11. Données chronologiques ^{210}Pb et ^{137}Cs de la carotte A (prélevée à 26 m de profondeur).

Carotte B (1996)

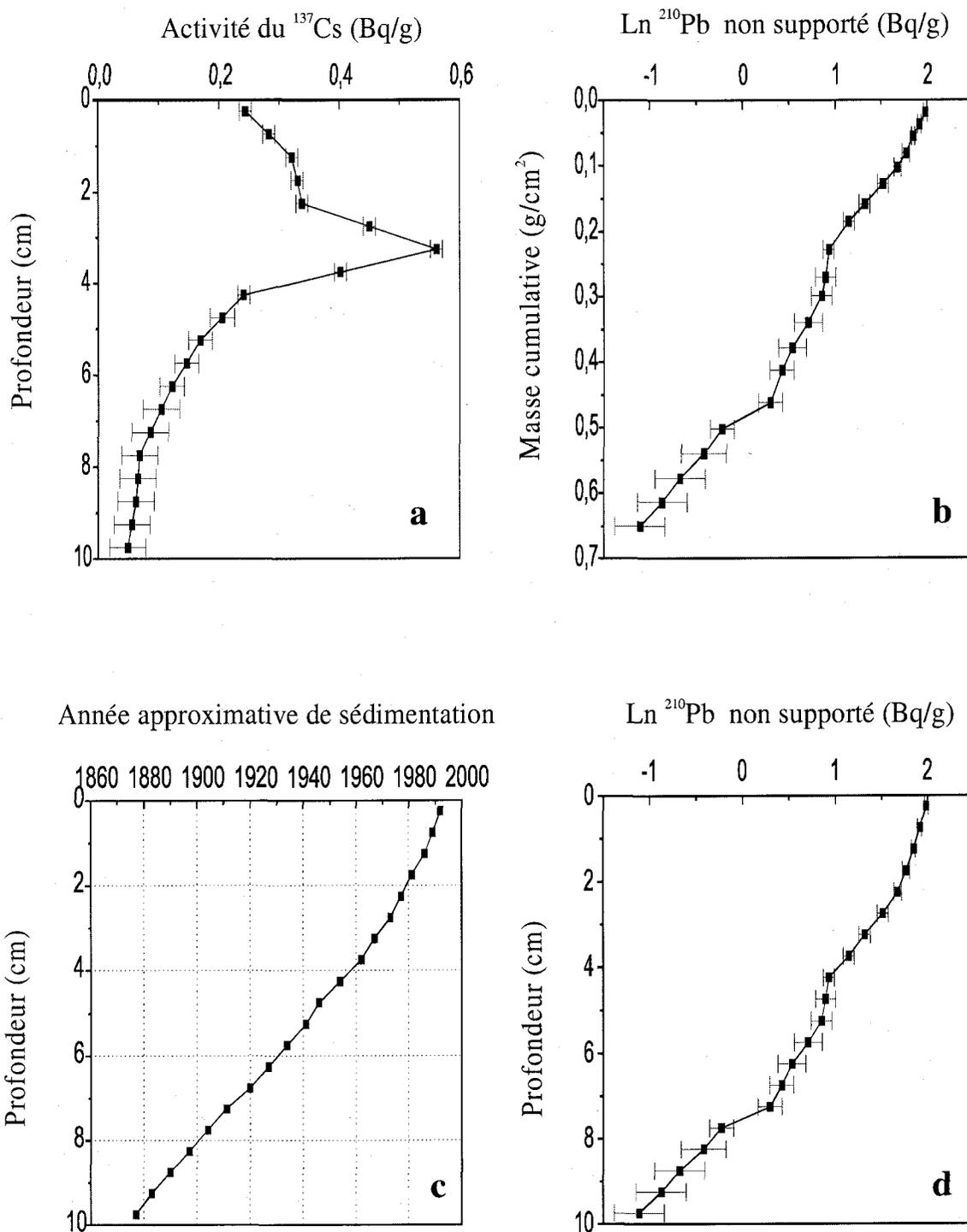


Figure 12. Données chronologiques ^{210}Pb et ^{137}Cs de la carotte B (prélevée à 26 m de profondeur).

Carotte C (1999)

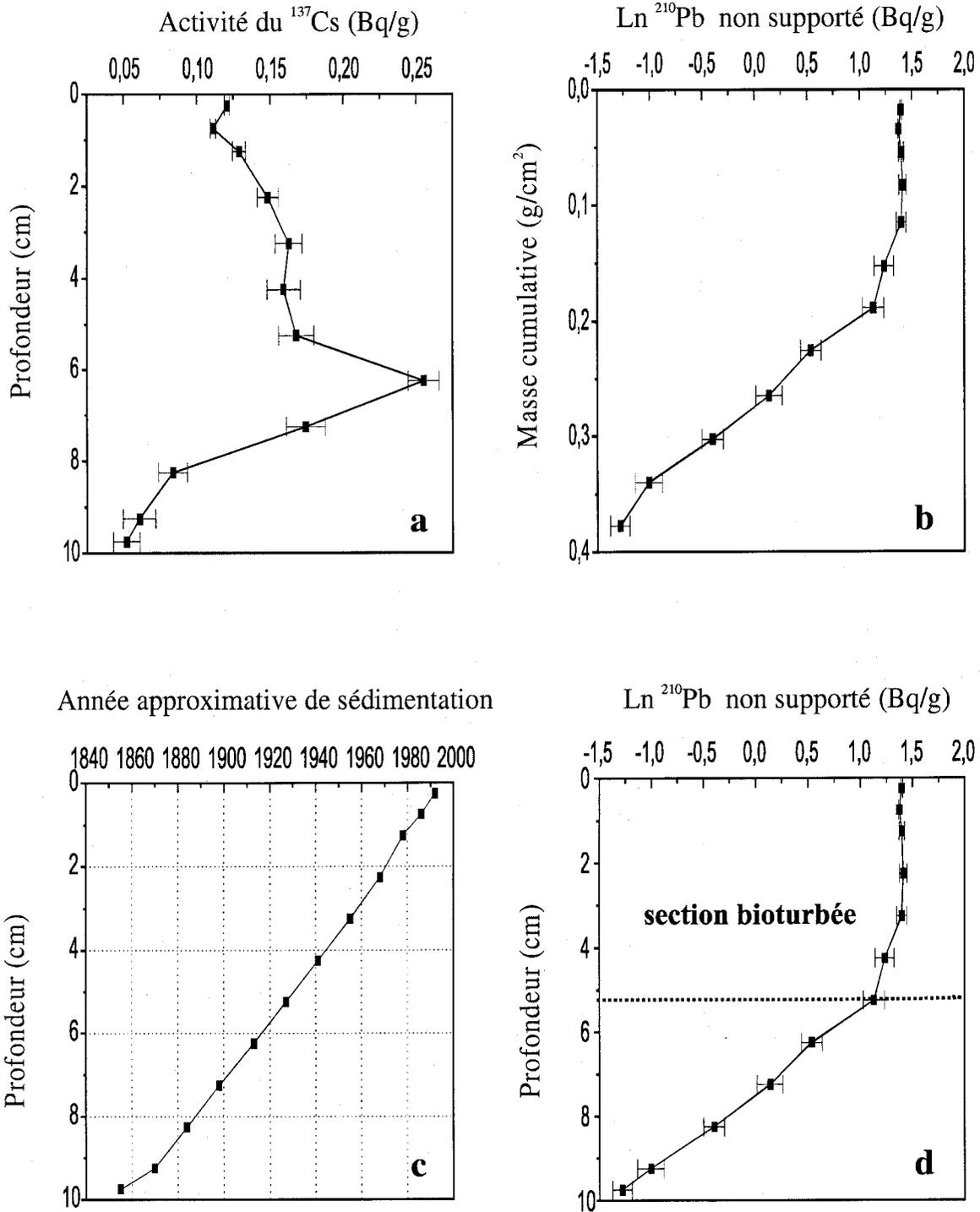


Figure 13. Données chronologiques ^{210}Pb et ^{137}Cs de la carotte C (prélevée à 22 m de profondeur).

6.1 Chronologie de l'accumulation sédimentaire

6.1.1 Géochimie du ^{137}Cs

Le ^{137}Cs est un isotope artificiel associé aux retombées nucléaires atmosphériques. Dans les sédiments lacustres et océaniques, l'activité du ^{137}Cs est généralement maximale vers 1963 en raison du paroxysme des essais nucléaires atmosphériques au début des années 60 (ex. Hesslein et al., 1980; Santschi et al., 1986; Anderson et al., 1987). Ce pic est généralement observé dans tous les sédiments récents à la surface du globe, indépendamment de la latitude et de la longitude. Les figures 11a, 12a et 13a montrent l'allure caractéristique attendue, soit un pic suivi d'une décroissance de l'activité vers le haut de la colonne sédimentaire. Cependant, d'après les datations au ^{210}Pb , les profondeurs auxquelles ces pics sont observés ne correspondent pas à l'année 1963. Dans la carotte A, par exemple, le pic d'activité maximale du ^{137}Cs est observé à 2,25 cm de profondeur. D'après les correspondances âge-profondeur de la figure 11c, cette profondeur correspondrait à l'année 1975. Ce genre de décalage, vers le haut, du pic de ^{137}Cs est souvent observé dans les sédiments lacustres et peut être expliqué par des phénomènes de focalisation sédimentaire et / ou de diffusion (ex. Anderson et al., 1987; Crusius et Anderson, 1993; Hamilton-Taylor et al., 1993).

Dans les lacs des régions tempérées, deux processus compétitifs contrôlent le comportement des éléments dissous dans l'eau. Il s'agit de l'adsorption directe des éléments sur les sédiments de la zone littorale et du processus de sorption (adsorption / désorption) sur la matière particulaire présente dans la colonne d'eau (ex. Hesslein et al., 1980; Santschi et al., 1986). L'efficacité de chacun de ces processus dépend de la solubilité de l'élément considéré et du pH des eaux des lacs. Par exemple, le plomb est un élément très insoluble dans la colonne d'eau des lacs à pH neutre à alcalin. C'est pourquoi, son adsorption sur les particules sédimentaires le distribue d'une façon uniforme sur le fond des lacs (ex. Hesslein et al., 1980; Santschi et al., 1986). À l'opposé, le césium est un élément alcalin relativement soluble qui s'adsorbe efficacement sur les sédiments littoraux (particules fines surtout) (ex. Hesslein et al., 1980; Santschi et al.,

1986). La remise en suspension des particules fines et leur transport vers la zone profonde du lac par des processus physiques (ex. mélange des eaux du lac, vagues, etc.) peut maintenir un flux important de ^{137}Cs et ce, même après l'année 1963 (ex. Davis et al., 1984; Anderson et al., 1987; Baskaran et Naidu, 1995). Cet apport continu de Cs vers la zone profonde du lac se traduira dans la colonne sédimentaire par un déplacement vers le haut du pic du ^{137}Cs . Ce phénomène pourrait expliquer, en partie, pourquoi les taux de sédimentation, basés sur la profondeur du pic du ^{137}Cs , sont généralement plus faibles que ceux déterminés à partir du ^{210}Pb (ex. Hesslein et al., 1980; Santschi et al., 1986). Pour le lac Clair, les taux de sédimentation calculés pour les carottes A et B sont respectivement de 3,17 mg/cm²/an et 4,8 mg/cm²/an pour le ^{137}Cs , comparativement à 5,1 mg/cm²/an et 5,46 mg/cm²/an pour le ^{210}Pb .

Par ailleurs, on observe que l'activité du ^{137}Cs est détectée jusqu'à 9,5 cm de profondeur où, l'activité du ^{210}Pb est sensiblement en équilibre avec celle du ^{226}Ra , ce qui devrait représenter plus d'une centaine d'année d'accumulation sédimentaire (figs. 11a, 12a et 13a). Or, les premières traces de ^{137}Cs sur la Terre remontent à l'année 1953 (ex. Davis et al., 1984; Anderson et al., 1987; Baskaran et Naidu, 1995). L'étalement des teneurs en ^{137}Cs à plus de 9,5 cm de profondeur implique nécessairement un transfert diffusif du ^{137}Cs vers la base de la colonne sédimentaire. À noter aussi que le Cs a une forte affinité pour les minéraux de type argileux (ex. Evans et al., 1983; Cosman et al., 1989). L'absence de ces minéraux dans les sédiments du lac Clair ne favorise pas une rétention importante de cet élément. De plus, le Cs est un élément beaucoup plus soluble que le plomb, ce qui expliquerait un transport plus important du ^{137}Cs dissous dans les fluides interstitiels (ex. Crusius et Anderson, 1995; Hamilton-Taylor et al., 1993; Spezzano et al., 1993; Baskaran et Naidu, 1995). Pour les raisons précédemment citées, le ^{137}Cs ne semble pas être un bon isotope pour dater les sédiments du lac Clair. C'est pourquoi, dans la section dite "anthropique" des sédiments, nous utiliserons les âges modèles obtenus à partir des datations au ^{210}Pb .

6.1.2 Datations au ^{210}Pb

La datation au ^{210}Pb (fraction non supportée) est une technique de haute résolution qui permet de dater les sédiments marins ou lacustres sur une base annuelle (ex. Appleby et Oldfield, 1978; Oldfield et Appleby 1984). Le ^{210}Pb est un isotope naturel provenant de la désintégration nucléaire de l'uranium-238. Dans la nature, le ^{226}Ra (sous produit de l'uranium) insoluble dans les roches et les sols se transforme en ^{222}Rn (gaz) qui s'échappe partiellement dans l'atmosphère. Rapidement, le radon atmosphérique se transforme en ^{210}Pb qui est insoluble dans l'air et l'eau. Ce dernier rejoint alors l'hydrosphère et les bassins sédimentaires et devient rapidement excédentaire dans les sédiments par rapport au ^{210}Pb supporté par le radium détritique. Après soustraction du ^{210}Pb supporté par le radium sédimentaire, l'activité du ^{210}Pb résiduel est utilisée dans le calcul de l'âge du sédiment.

6.1.3 Bioturbation

Les profils des trois carottes montrent des intervalles où l'activité en ^{210}Pb ne décroît pas de façon log-linéaire (figs. 11b, 12b et 13b). Dans la carotte C, on note en plus, dans les sédiments superficiels, une zone de pente plus forte (de 0 à 5,25 cm). Les variations observées sur les différents profils sédimentaires peuvent résulter soit d'une variation de la porosité du sédiment, d'une variation du taux de sédimentation ou d'une bioturbation plus ou moins prononcée qui tend à homogénéiser la couche superficielle des sédiments (ex. partie sommitale de la carotte C). En général, on peut distinguer les trois causes possibles en exprimant l'activité du ^{210}Pb non pas en fonction de la profondeur mais en fonction de la masse cumulative de sédiment par unité de surface (ce qui élimine les irrégularités reliées à la compaction du sédiment) ou par analyse de la composition chimique des sédiments (ce qui permet de confirmer la présence de bioturbation). Certains indices suggèrent la présence de bioturbation à la station de 26 m :

- i) les deux profils de ^{210}Pb (fig. 11b et 12b) montrent des bris de pente vers 5 cm (profondeur correspondant approximativement à la profondeur de bioturbation dans plusieurs lacs).
- ii) le profil de Fe solide à cette station ne montre pas un pic aigu près de l'interface eau-sédiment comme on est en droit de s'attendre de la diagenèse de ce métal en absence de bioturbation. Toutefois, compte tenu des fortes concentrations en soufre et du caractère anoxique des sédiments analysés, la majorité du Fe est probablement sous la forme sulfurée stable et donc non disponible pour diffuser vers le haut de la colonne sédimentaire.
- iii) le profil de SO_4^{2-} montre un pic immédiatement au dessus de l'interface eau-sédiment qui pourrait être dû à l'oxydation de sulfures solides ramenés à la surface par les organismes responsables de bioturbation. Cependant un tel pic n'est pas observé à 22 m (site 2) même si la bioturbation y est importante.

Toutefois, les datations au ^{210}Pb des carottes A et B, prélevées à 26 m de profondeur, situent entre 1973 et 1975 le pic de Pb solide (figs. 10) dû au retrait progressif de l'essence au Pb, ce qui est en accord avec ce qu'on connaît de la littérature. De plus, la distribution du Pb dans les cernes de croissance de l'érable à sucre et du hêtre à grandes feuilles montre également un pic situé entre 1973-1975, en accord avec les données de la littérature concernant le retrait progressif du Pb dans l'essence. Ces correspondances étroites suggèrent que la bioturbation, bien que possiblement présente à 26 m, est relativement moins importante qu'à 22 m puisque le registre sédimentaire y est préservé.

Contrairement aux deux autres carottes, le profil du ^{210}Pb dans les sédiments de la carotte C montre la présence d'une zone superficielle d'environ 5,25 cm d'épaisseur (sous l'interface eau-sédiment) où l'activité du ^{210}Pb est relativement homogène (fig. 13b). Une telle distribution géochimique est généralement caractéristique de sédiments fortement remaniés. En effet, le mélange des fluides et des particules sédimentaires qui résulte de

l'activité macrobenthique (ex. vers oligochètes, chironomidés, chaoboridés, etc.) a pour effet d'homogénéiser le matériel sédimentaire contenu dans la zone bioturbée (ex. Carignan, 1989; Tessier et al., 1994; Matisoff, 1995). Ceci est également confirmé par le profil géochimique de Pb solide (fig. 10). La présence d'une forte bioturbation dans la carotte C est également supportée par l'allure du profil de ^{137}Cs . En effet, dans les sédiments de cette carotte, le pic d'activité maximale de ^{137}Cs est observé autour de 6,25 cm de profondeur (fig. 13a) et correspondrait à l'année 1913, d'après les datations au ^{210}Pb (fig. 13c). Il y a donc un décalage de 50 ans vers le bas du pic de ^{137}Cs par rapport à l'année 1963. Un tel décalage est caractéristique des sédiments fortement bioturbés. En effet, la bioturbation de la partie sommitale des sédiments accentue le processus de diffusion du ^{137}Cs vers le bas de la colonne sédimentaire. C'est pour quoi, dans de tels sédiments, les taux de sédimentation estimés à partir de la profondeur du pic de ^{137}Cs sont nettement supérieurs à ceux obtenus à partir du ^{210}Pb (ex. Robbins et Edgington 1975; Robbins et al., 1977; Anderson et al., 1987). Ainsi, les taux de sédimentation calculés pour la carotte C dans l'intervalle de 5 à 9,75 cm sont respectivement de 6,2 mg/cm²/an pour le ^{137}Cs comparativement à 2,6 mg/cm²/an pour le ^{210}Pb .

Dans la carotte C, la présence d'une zone fortement bioturbée complique l'interprétation chronologique des profils sédimentaires en amortissant les signaux géochimiques et paléo-écologiques. En effet, la bioturbation aura pour effet d'accroître le transport des particules et la diffusion des fluides à l'interface eau-sédiment et d'augmenter la profondeur des interfaces rédox ainsi que la vitesse des réactions chimiques (voir la section sur les fluides interstitiels) (ex. Fisher et al., 1980; Aller, 1982; Matisoff, 1995).

6.1.4 Dates et taux de sédimentation

Les dates et les taux d'accumulation des sédiments ont d'abord été calculés à l'aide du modèle CRS (Constant Rate of Supply; Oldfield et Appleby, 1984) en utilisant les équations 1 et 2 du tableau 3. Ce modèle suppose un flux constant de ^{210}Pb à la surface des sédiments et ce, même si le taux de sédimentation a varié. Le modèle CRS s'applique

bien aux lacs dont le bassin est peu perturbé et où l'essentiel du ^{210}Pb est déposé directement sur la surface du lac au lieu d'être apporté par le bassin versant. Toutefois, l'application du modèle CRS à nos données suggère des variations du taux de sédimentation allant de 1 à 8 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{an}$, ce qui est très peu probable pour le lac Clair dont le bassin est demeuré boisé et inhabité au cours des 150 dernières années.

Les profils des trois carottes montrent des intervalles où l'activité en ^{210}Pb ne décroît pas de façon log-linéaire (figs. 11b, 12b et 13b). Si on ne tient pas compte de ces données, on obtient pour la partie basale de chaque carotte une droite pour le $\log^{210}\text{Pb}$ vs. la masse cumulative, ce qui indique un taux de sédimentation constant et en accord avec le modèle CFCS (Constant Flux Constant Supply). Ce modèle est basé sur un flux constant de ^{210}Pb et un taux de sédimentation constant. Les âges et les taux de sédimentation présentés dans cette thèse ont donc été estimés à partir du modèle CFCS (équations 3 et 4) qui semble mieux convenir au lac Clair d'après ce que nous savons de l'histoire de son bassin. On obtient ainsi un taux de sédimentation de 5,09 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{an}$ (0,076 cm/an) pour la carotte A et de 5,45 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{an}$ (0,081 cm/an) pour la carotte B.

Tableau 3. Équations dérivées des modèles CRS et CFCS utilisés dans cette étude (Oldfield et Appleby, 1984; Robbins et Herche, 1993).

Modèle CRS		Modèle CFCS	
$t = 1/\lambda \ln(A_{(0)} / A_{(x)})$	(1)	$C_{(x)} = C_{(0)}e^{-\lambda m_c / R}$	(3)
$R = \lambda A_{(x)} / C_{(x)}$	(2)	$t = m_c / R$	(4)

Dans ce tableau,

$A_{(0)}$ = inventaire total de $^{210}\text{Pb}_{\text{non supporté}}$ (Bq/cm^2)

$A_{(x)}$ = inventaire de $^{210}\text{Pb}_{\text{non supporté}}$ de la profondeur x jusqu'à la base de la colonne sédimentaire (Bq/cm^2)

$C_{(0)}$ = concentration de $^{210}\text{Pb}_{\text{non supporté}}$ à la surface des sédiments (Bq/g)

$C_{(x)}$ = concentration de $^{210}\text{Pb}_{\text{non supporté}}$ à la profondeur x (Bq/g)

λ = constante de désintégration de ^{210}Pb (0,03114 désintégrations/an)

m_c = masse cumulative des sédiments (g/cm^2)

t = âges (ans)

x = profondeur

R = taux d'accumulation sédimentaire ($\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$)

Ces taux sont similaires à ceux obtenus par Alfaro-De la Torre et Tessier (2002) pour le lac Tantaré (aussi un lac oligotrophe du Bouclier canadien) et par Carignan (1985, 1989) pour plusieurs lacs du Témiscamingue et des Laurentides. Par contre, on obtient pour la carotte C, qui est la plus affectée par la bioturbation, un taux de sédimentation de $2,63 \text{ mg}/\text{cm}^2/\text{an}$ ($0,067 \text{ cm}/\text{an}$). À partir de ces résultats, la période couverte par les premiers 9,5 cm de la carotte A est de 124 ans. Les périodes couvertes par les premiers 9,75 cm des carottes B et C sont respectivement de 119 et 144 ans. Afin d'établir une chronologie pour l'ensemble des 50,25 cm représentés par la carotte A, nous avons appliqué le taux de sédimentation calculé pour les premiers 9,5 cm au reste de la carotte.

La chronologie de ^{210}Pb établie à l'aide du modèle CFCS est corroborée par la position du pic du Pb élémentaire. Dans les carottes A et B, nous observons des pics de Pb commun entre 1973 et 1975, ce qui est en accord avec les données de la littérature concernant la diminution des retombées atmosphériques en Pb en Amérique du Nord suite au retrait des additifs de Pb dans l'essence (ex. Edgington et Robbins, 1976; Graney et al., 1995).

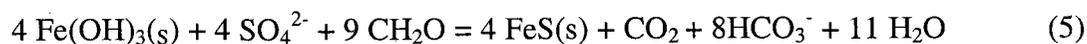
6.2 Profils géochimiques dans les fluides interstitiels des sédiments

Avant d'interpréter l'origine et la signification des fluctuations observées sur les profils géochimiques de la fraction particulaire des sédiments du lac Clair, il faut d'abord vérifier la mobilité relative des différents éléments dans les fluides interstitiels des sédiments. Dans cette section, nous avons identifié le site d'échantillonnage situé à 26 m de profondeur comme étant le site 1 et celui situé à 22 m de profondeur comme étant le site 2.

6.2.1 Sulfates (SO_4^{2-}) et pH

La figure 14a et b présente les profils de pH et des abondances en SO_4^{2-} , S(-II), Fe, Mn et Pb dans les fluides interstitiels des sédiments et dans les eaux profondes du lac Clair. Sur cette dernière, on note une relation inverse entre le profil du pH et celui du SO_4^{2-} . Au site 1, le pH, relativement constant dans l'hypolimnion (pH~6,2), augmente abruptement à l'interface eau-sédiment pour se stabiliser autour de 6,6 dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Les fluides interstitiels prélevés au site 2 montrent une distribution du pH semblable mais plus irrégulière qu'au site 1. De plus, le site 2 montre la présence de quantité mesurable de SO_4^{2-} jusqu'à une profondeur de 5,25 cm, ce qui est un bon indicateur de la nature bioperturbée de la carotte C prélevée à ce site. Ces différences résultent probablement d'une bioirrigation relativement intense à ce dernier site. En effet, dans les sédiments bioturbés, l'irrigation périodique des conduits entraîne des concentrations transitoires et la formation des gradients compositionnels qui auront un impact sur le flux et la vitesse des réactions chimiques des fluides autour des tubes créés par le macrobenthos. A ce sujet, Fisher et al. (1980) et Matisoff (1995) ont montré que le pH de l'eau interstitielle peut changer avec la fréquence d'irrigation des tubes. Dans le cas du site 2, l'abondance des SO_4^{2-} entre 0 et 5,25 cm de profondeur témoigne d'une plus grande oxygénation des fluides interstitiels. Le corollaire de cette observation est l'absence d'évidences de pénétration de l'oxygène de l'eau du lac dans la colonne sédimentaire du site 1.

Dans les deux cas, les valeurs maximales du pH sont enregistrées dans la zone où on note une intense réduction des sulfates. Dans les sédiments lacustres, la réduction des sulfates et du fer, couplée à l'oxydation de la matière organique constitue un mécanisme important (sinon le principal) de production d'alcalinité, suite à la consommation des ions H^+ (ex. Kelly et al., 1982; Kelly et Rudd, 1984; Carignan et Nriagu, 1985; Carignan, 1989). Ce processus chimique peut être décrit par l'équation suivante :



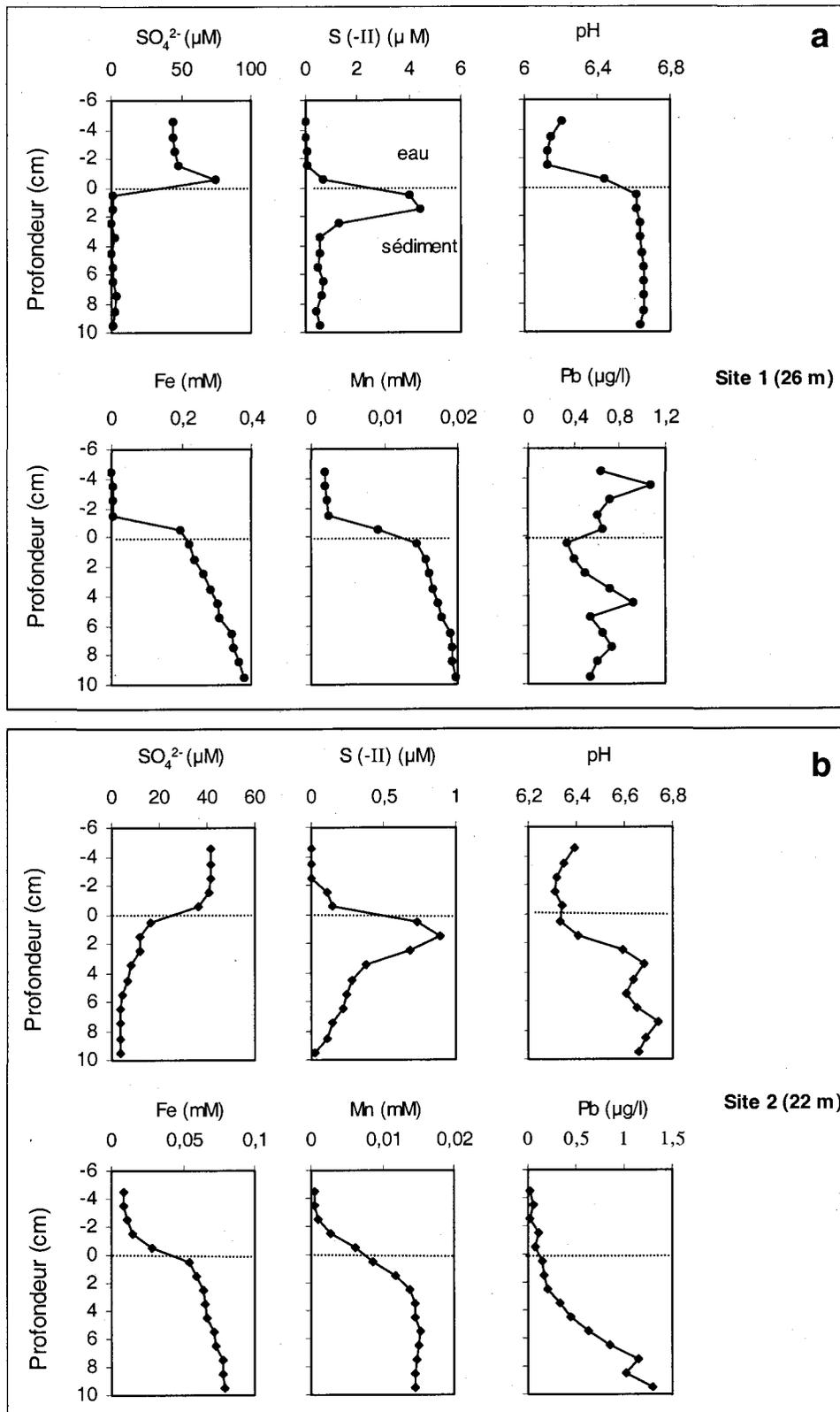


Figure 14. Variations du pH et des abondances en SO_4^{2-} , S(-II), Fe, Mn et Pb dans les fluides interstitiels du lac Clair.

À noter que la formation de soufre élémentaire S(0) et de soufre organique consomme également des ions H⁺.

Dans le cas présent, ce mécanisme est supporté par :

- i) la disparition presque complète de SO₄²⁻ dans les premiers millimètres de la colonne sédimentaire (site 1).
- ii) les concentrations en soufre réduit S(-II) dans les fluides interstitiels sont beaucoup plus faibles que les pertes de sulfates, ce qui indique que la majorité du soufre réduit demeure fixé à la fraction particulaire des sédiments.
- iii) l'abondance de Fe (probablement du Fe(II), compte tenu du caractère anoxique des sédiments), suggérant ainsi la formation de mono-sulfures de fer (FeS).

D'autres mécanismes peuvent également être invoqués pour expliquer l'augmentation du pH observé dans les fluides interstitiels. Par exemple, l'altération des oxyhydroxides et les processus d'échanges ioniques entre l'ion H⁺ et d'autres cations adsorbés sur les particules sédimentaires contribuent probablement à tamponner le pH des fluides (ex. Stumm et Morgan, 1981; Kelly et Rudd, 1984; Carignan et Tessier, 1988; Carignan, 1989).

6.2.2 Fer et Mn

Les profils de Fe et de Mn dans les fluides interstitiels évoluent de façon similaire. Toutefois, les teneurs en fer mesurées dans les fluides interstitiels du site 2 sont nettement inférieures à celles mesurées au site 1. Dans les environnements bien oxygénés, le Fe se retrouve principalement sous forme d'oxyhydroxides ou associé à des ligands organiques. Les profils de Fe solide ne montrent pas un plus grand excès de Fe à 22 m qu'à 26 m. Par conséquent, on ne peut expliquer les faibles teneurs en Fe dissous mesurées dans les fluides interstitiels du site 2 par la précipitation d'une quantité plus importante d'oxydes de fer. Ces faibles teneurs s'expliquent vraisemblablement par une quantité plus faible de carbone organique labile. Aux deux sites, les concentrations en Fe et Mn dissous sont

relativement constantes dans les eaux profondes du lac et augmentent significativement en se rapprochant de l'interface eau-sédiment. Les concentrations de ces deux éléments continuent d'augmenter dans les fluides interstitiels des sédiments et atteignent des valeurs maximales à 9,5 cm de profondeur.

6.2.3 Le plomb dans les fluides interstitiels des sédiments

La figure 15 montre la distribution du Pb dissous dans l'eau de l'hypolimnion et dans les fluides interstitiels des sédiments des sites 1 et 2. Au site 1 (26 m), les concentrations du plomb dans les eaux profondes du lac varient entre 0,6 et 1,1 µg/l. Les concentrations du plomb dans les fluides interstitiels, initialement inférieures à celles des eaux de l'hypolimnion, augmentent progressivement dans les 5 premiers cm sous l'interface eau-sédiment. Par la suite, on observe une légère diminution suivie d'une stabilisation des concentrations autour des valeurs mesurées dans l'hypolimnion. Le gradient observé à l'interface eau-sédiment suggère qu'une quantité significative du plomb dissous des eaux profondes du lac pénètre le sédiment par diffusion. Les concentrations du plomb dans les fluides interstitiels demeurent cependant semblables à celles mesurées dans les eaux profondes du lac, ce qui suggère, a priori, une faible remobilisation du plomb des sédiments vers les fluides interstitiels (ex. Benoit et Hemond, 1990, 1991).

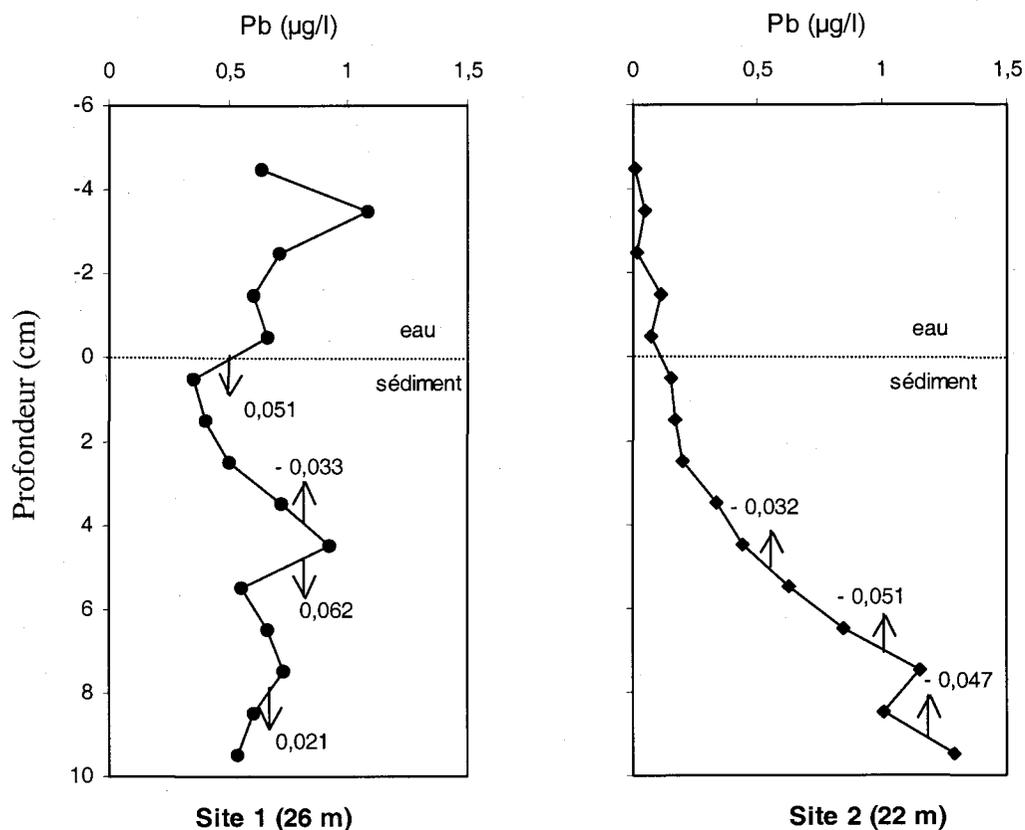


Figure 15. Variations des abondances en Pb dissous dans l'eau de l'hypolimnion et dans les fluides interstitiels des sédiments du lac Clair. Les flèches font référence aux différents flux diffusifs calculés. Les valeurs des flux sont exprimées en $\mu\text{g cm}^{-2} \text{an}^{-1}$.

Au site 2, le profil du plomb est caractérisé par des concentrations relativement constantes dans les eaux profondes du lac et dans les premiers 2,5 cm sous l'interface eau-sédiment. Dans l'intervalle situé entre 2,5 et 10 cm sous l'interface eau-sédiment, on observe une augmentation progressive des concentrations du Pb dissous. Les valeurs mesurées dans cet intervalle (de 0,2 à 1,2 $\mu\text{g/l}$) sont plus élevées que celles mesurées dans les eaux profondes du lac (de 0,01 à 0,1 $\mu\text{g/l}$). Il semble donc qu'au site 2, affecté par une bioturbation plus importante, une proportion significative de Pb est remobilisée des sédiments vers les fluides interstitiels (fig. 15) (ex. Benoit et Hemond 1990, 1991). À ces deux sites, les plus faibles teneurs en Pb dissous sont mesurées dans la zone où la réduction des sulfates est maximale, ce qui suggère que la fixation du Pb dans les sédiments soit principalement contrôlée par la précipitation de sulfures (ex. Carignan et

Nriagu, 1985; Frevert, 1987; McKee et al., 1989a,b; Santschi et al., 1990; Morse et Arakaki, 1993).

6.2.4 Flux diffusifs du plomb dans les fluides interstitiels des sédiments du lac Clair

Étant donné l'importance du Pb pour monitorer l'évolution temporelle de la contamination atmosphérique régionale, nous avons calculé les flux diffusifs et estimé le taux d'accumulation du plomb à l'interface eau-sédiment et dans la colonne sédimentaire. Les flux diffusifs de plomb ont été calculés en appliquant l'équation de la loi de Fick :

$$J_D^{\text{Pb}} = - \phi D_S d[\text{Pb}] / dx \quad (6)$$

Où [Pb] est la concentration de Pb dissous dans les fluides interstitiels des sédiments, x est la profondeur, D_S est le coefficient de diffusion effectif dans les sédiments (avec $D_S = \phi^2 D$); ϕ est la porosité du sédiment et D est le coefficient de diffusion moléculaire. Nous avons utilisé une valeur de $D = 5,3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ corrigée pour une température de 4°C (Li et Gregory, 1974). Compte tenu du fort pourcentage d'eau dans les sédiments (% H_2O variant de 95 à 98 %), l'effet de la porosité est considéré comme négligeable. Pour simplifier les calculs, la porosité du sédiment a donc été fixée à 1.

Pour cette période de l'année (octobre), les flux diffusifs du Pb calculés pour le site 1 vont de $-0,033$ à $0,051 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ comparativement à $-0,051$ et $-0,032 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$ pour le site 2. Les valeurs négatives indiquent une perte en Pb par la fraction solide des sédiments. Il convient ici de souligner que dans le calcul de D_{eff} , nous avons utilisé le coefficient de diffusion moléculaire de l'ion Pb^{2+} or, ce métal a une grande affinité pour la matière organique naturelle. Par conséquent, les flux diffusifs calculés sont probablement plus élevés que si nous avons utilisé les coefficients de diffusion moléculaire des complexes humiques ou fulviques (respectivement $1,3$ et $1,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à 4°C ; Lead et al., 2000).

La mobilisation du Pb dans les fluides interstitiels des sédiments peut entraîner une redistribution du Pb solide dans la colonne sédimentaire. Afin d'évaluer l'importance de ce processus, nous avons comparé, pour différentes profondeurs, les flux diffusifs (J_D^{Pb}) et les flux d'accumulation du Pb total (J_T^{Pb}). Pour ce faire, nous avons utilisé les données de la carotte A qui semble moins perturbé par la bioturbation ou d'autres processus de mélange, susceptibles d'accroître la mobilité du Pb. Les flux d'accumulation sont obtenus en multipliant la concentration du plomb total ($\mu\text{g g}^{-1}$) par le taux d'accumulation sédimentaire ($\text{g cm}^{-2} \text{an}^{-1}$) ($J_T^{Pb} = \{\text{Pb}\} \cdot R$). Ces comparaisons révèlent que la remobilisation de Pb solide et sa redistribution dans la colonne sédimentaire est très négligeable ($< 3\%$). Un flux diffusif de $0,051 \mu\text{g cm}^{-2} \text{an}^{-1}$ a été obtenu à l'interface eau-sédiment. En le comparant au flux d'accumulation actuel du plomb total ($2,03 \mu\text{g cm}^{-2} \text{an}^{-1}$), on s'aperçoit que, même en surestimant les flux diffusifs de Pb, seulement 2,5% du plomb sédimentaire total aurait une origine diffusive. Les faibles valeurs des flux diffusifs calculés impliquent une forte stabilité du plomb dans les sédiments anoxiques du site 1 et conséquemment justifie l'utilisation du Pb pour monitorer l'évolution des taux d'accumulation des polluants atmosphériques dans le bassin versant.

Température (eau hypolim.)	(Coéf. diff. eff.)	Flux diff. à l'interface eau-sédiment	Estimation du taux d'accumulation du Pb total	Contribution relative de la diff. dans l'accum. du Pb
4	5,3	0,051	2,03	2,5
(° C)	($10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	$\mu\text{g cm}^{-2} \text{an}^{-1}$		(%)

Tableau 4. Paramètres utilisés pour calculer les flux diffusifs du Pb dans les sédiments du lac Clair (site 1, situé à 26 m de profondeur).

6.3 Fraction particulaire des sédiments

6.3.1 Éléments majeurs

La figure 16 présente la distribution du K_2O , Na_2O , MgO , CaO , MnO et TiO_2 (% poids) ainsi que les contributions anthropiques de ces éléments dans les sédiments de la carotte A.

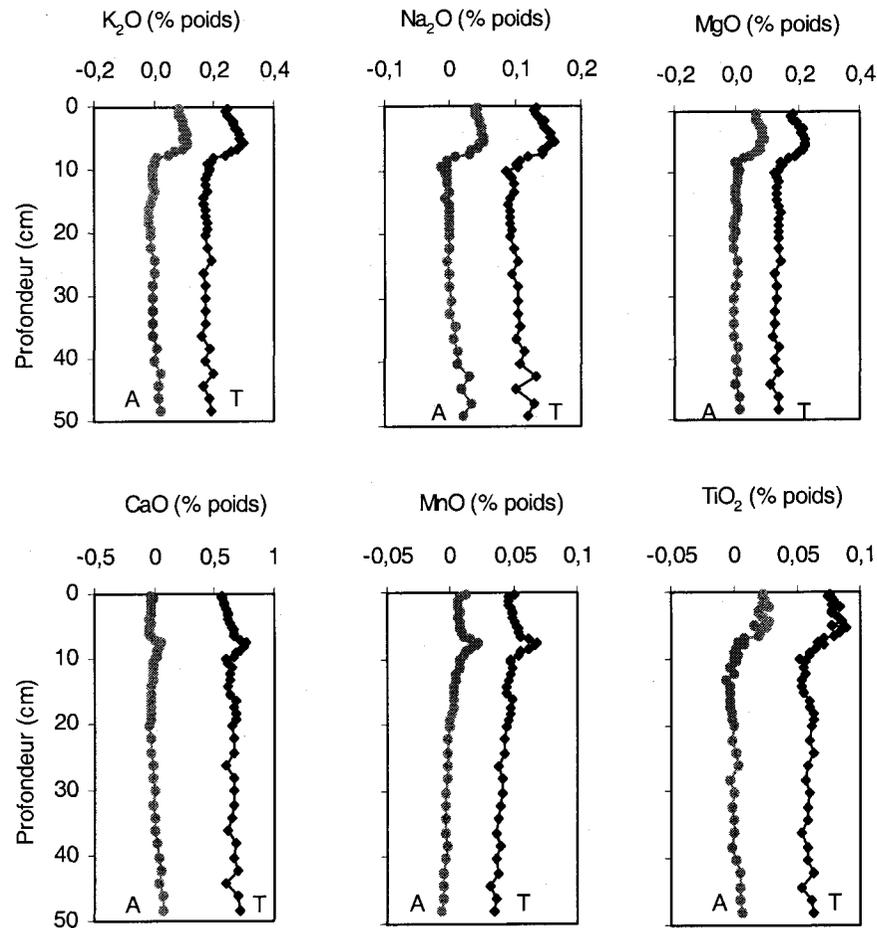


Figure 16. Variations des concentrations totales (T) de K, Na, Mg, Ca, Mn, Ti et contributions anthropiques calculées (A) de ces éléments dans les sédiments du lac Clair en fonction de la profondeur (carotte A).

Afin de tenir compte des variations du bruit de fond, la contribution anthropique $\{i_x^a\}$ d'un élément "i" à la profondeur x peut être estimée de la façon suivante (ex. Norton et Kahl, 1991):

$$\{i\}_x^a = \{i\}_x - \{i\}_b \times \{Al\}_x / \{Al\}_b \quad (7)$$

Où $\{i\}_x$ et $\{Al\}_x$ représentent respectivement les concentrations totales de l'élément "i" et de Al à la profondeur x, $\{i\}_b$ et $\{Al\}_b$ sont les concentrations pré-anthropiques de l'élément "i" et de l'aluminium. Ces valeurs sont considérées comme étant les moyennes des concentrations des sédiments accumulés avant 1872 (entre 50 et 9,5 cm de profondeur). Dans l'équation (7), on suppose que Al provient principalement de l'érosion du bassin versant et que, la contribution géologique de l'élément "i" à chaque profondeur demeure proportionnelle à celle de Al. Nous avons choisi d'utiliser Al au lieu de Ti dans l'estimation des contributions géologiques (ex. Norton et Kahl, 1991) parce que, le profil de ce dernier (fig. 16) suggère une contribution anthropique. Notons également que dans la nature, les abondances en TiO_2 varient de 0,15 à plus de 2% en passant des roches granitiques à des roches basaltiques tandis que les abondances respectives en Al_2O_3 varient entre 14 et 16% pour ces mêmes roches.

Sur la figure 17, nous présentons la distribution des rapports Al_2O_3/TiO_2 , Sc/Zr et Ti/Th .

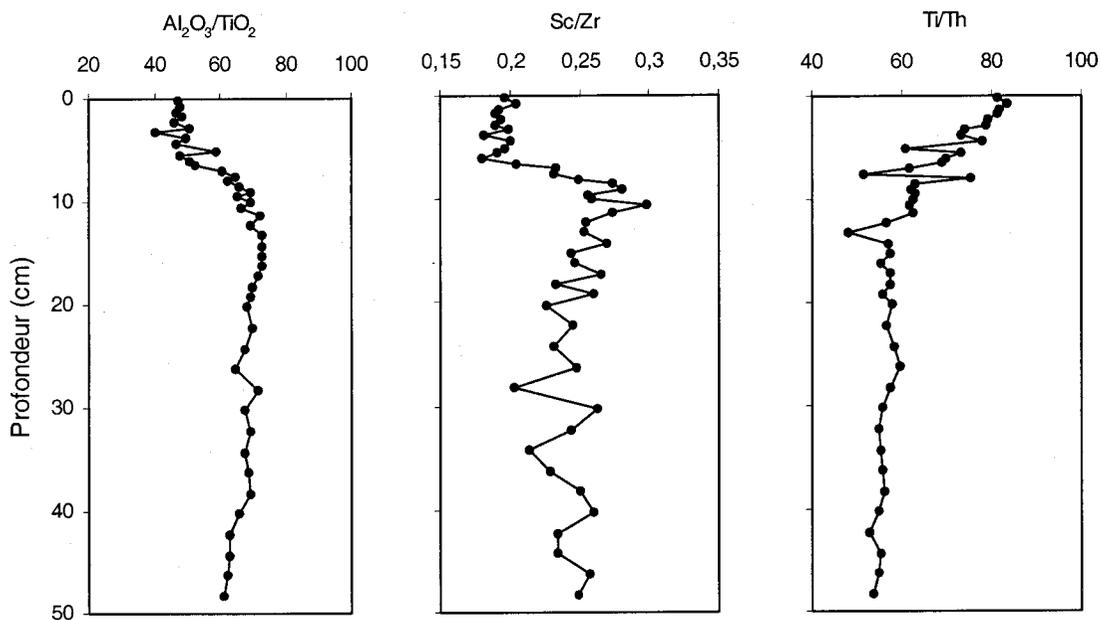


Figure 17. Distribution des rapports Al_2O_3/TiO_2 , Sc/Zr et Ti/Th en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Clair (carotte A).

Ces rapports d'éléments essentiellement détritiques peuvent être considérés comme peu variables et bons indicateurs de la provenance des particules sédimentaires (ex. LaFlèche et Camiré, 1996). Entre 50 et 13 cm de profondeur, ces trois rapports varient peu autour d'une valeur moyenne de $68 \pm 3,64$ pour $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, $0,24 \pm 0,017$ pour Sc/Zr et $56 \pm 2,3$ pour Ti/Th . Par la suite, on note une diminution ou une augmentation abrupte des valeurs à partir de 13 cm de profondeur. Dans le cas des rapports $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ et Sc/Zr , on note, dans les sédiments superficiels, une stabilisation autour d'une valeur moyenne de $48,7 \pm 4,19$ et de $0,19 \pm 0,08$ respectivement.

On constate une similitude marquée entre la forme des profils de Mg, K, Na et Ti (fig. 16). Les profils de ces quatre éléments montrent des concentrations pré-anthropiques relativement constantes. On note par la suite une augmentation rapide et marquée des abondances en tous ces éléments à partir de 9,5 cm de profondeur pour atteindre des valeurs maximales à environ 5,5 cm de profondeur. L'intervalle de 5 à 0 cm est caractérisé par une diminution progressive des teneurs en tous ces éléments. Contrairement aux autres éléments majeurs, les concentrations maximales de Ca et de Mn sont observées à environ 7,5 cm de profondeur. Par la suite, on observe une diminution rapide, suivie d'une baisse progressive des concentrations de ces deux éléments dans les sédiments superficiels. Dans le cas du Mn, on note également dans le premier centimètre de sédiment, une légère augmentation des concentrations qui s'explique probablement par une remobilisation diagénétique rédox de cet élément. En effet, dans des lacs où le pH est supérieur à 6 (comme le lac Clair, $\text{pH} = 6,5 \pm 0,35$), le Mn parvient au sédiment sous la forme d'oxydes insolubles. L'enfouissement perpétuel des couches sédimentaires entraîne éventuellement le Mn dans la zone réductrice où, il apparaît sous la forme de Mn^{2+} soluble dans les fluides interstitiels (fig. 18). Cette solubilisation génère un gradient de concentration de Mn dissous entre les sédiments réducteurs et l'interface oxydé, ce qui provoque un retour diffusif de Mn vers l'interface eau-sédiment où il précipite de nouveau sous forme d'oxyhydroxides. Toutefois, les flux diffusifs calculés (fig. 18) montrent que Mn s'échappe du sédiment.

Les profils de Mg, K, Na, Ca, Mn et Ti (fractions anthropiques) suggèrent une contribution anthropique de ces éléments qui aurait commencé vers 1872 (autour de 9,5 cm). L'absence de tributaire et le fait que le bassin versant du lac Clair soit demeuré forestier suggèrent une origine atmosphérique pour cette composante anthropique qui serait probablement associée au développement de petits villages (ex. Ste-Catherine-de-Fossambault, 1824; St-Raymond-de-Portneuf, 1830 et Shannon, 1850; Richard et al 2000) et au défrichage des terres à quelques km de la station du lac Clair.

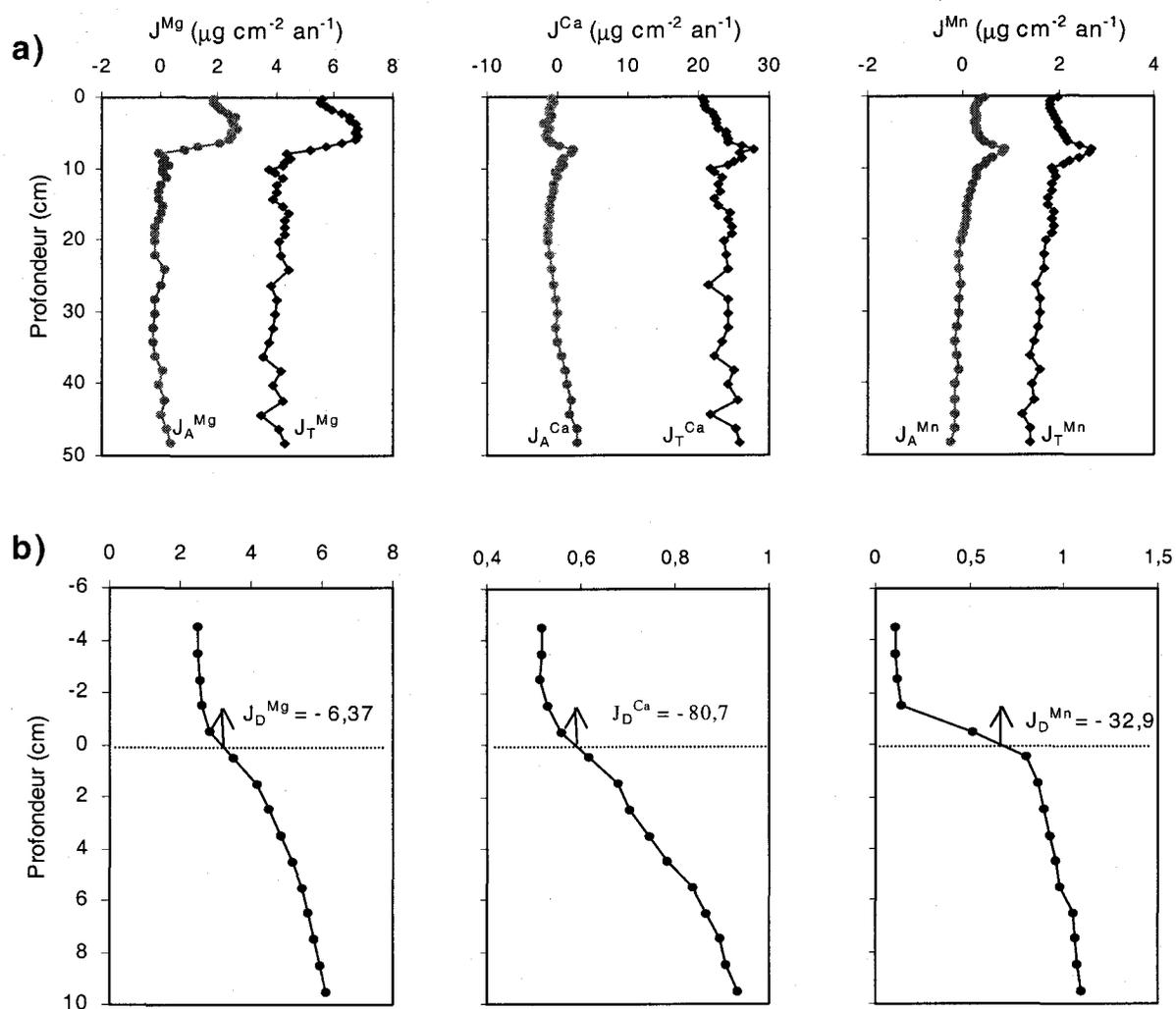


Figure 18. a) Flux d'accumulation sédimentaire total (J_T) et anthropique (J_A) de Mg, Ca et Mn en fonction de la profondeur dans les sédiments du lac Clair. Les flux d'accumulation sont obtenus en multipliant les concentrations ($\mu\text{g/g}$) par le taux d'accumulation sédimentaire en $\text{g/cm}^2/\text{an}$. b) Variations des abondances en Mg, Ca et Mn dissous (mg/L) dans l'eau de l'hypolimnion et dans les fluides interstitiels des sédiments ainsi que les flux diffusifs calculés (J_D en $\mu\text{g/cm}^2/\text{an}$).

Le fractionnement des rapports Al_2O_3/TiO_2 , Sc/Zr et Ti/Zr (fig. 17) plaide également en faveur d'un changement de la provenance ou de la nature des particules minérales transportées vers le lac. Ces éléments sont insolubles dans l'eau et ont un comportement réfractaire lors d'interactions fluide-solide. De plus, l'importance du fractionnement observé ne peut s'expliquer par des processus de fractionnement hydraulique des minéraux (ex. feldspaths vs. oxydes de Ti). Ainsi, la seule explication plausible fait intervenir une source de particules allochtone, de composition géochimique très différente de celle des matériaux du bassin versant.

L'hypothèse d'un apport de particules externes au bassin du lac Clair est également supportée par les données polliniques qui indiquent la présence de sources agricoles (fig. 19). En effet, les taux d'accumulation du pollen des plantes rudérales ou cultivées transporté au loin par le vent et conservé dans les sédiments du lac Clair augmentent considérablement autour de 9,5 cm de profondeur (Richard et al., 2000).

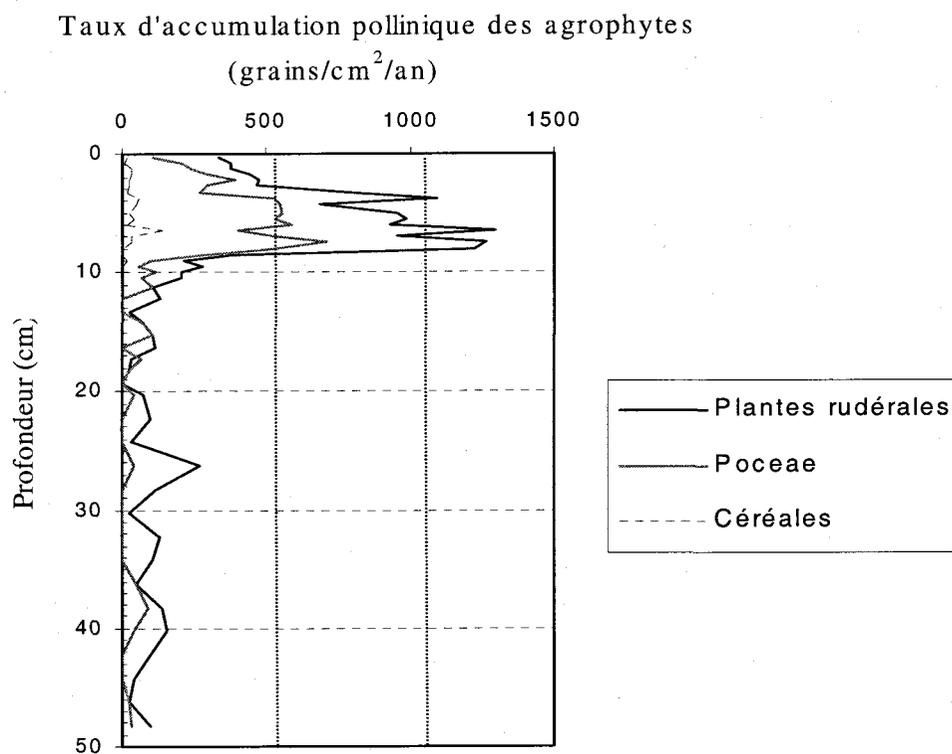


Figure 19. Taux d'accumulation pollinique des indicateurs d'agriculture dans les sédiments du lac Clair, carotte A (données de Richard et al., 2000).

On observe des diminutions des fractions anthropiques de Mg, K, Na et Ti vers 1937 (~ 5 cm) et de Ca et Mn vers 1909 (~ 7 cm) (fig. 16). Dans certains lacs, de telles diminutions, observées dans des sédiments superficiels, ont été attribuées au processus d'acidification des lacs (ex. Schindler et al., 1980; Kahl et Norton, 1983; Norton et Kahl, 1987; Carignan, 1989), ce qui ne semble pas être le cas du lac Clair. En effet, le pH relativement neutre des eaux du lac indique que les réactions d'altération des minéraux silicatés primaires qui ont cours dans le bassin versant et l'échange des ions H⁺ pour des cations échangeables des sols contribuent efficacement à neutraliser les apports atmosphériques acides. De plus, le Mn et le Ca (considéré comme élément diagnostique d'une acidification récente) montrent des diminutions à partir de 7 cm de profondeur, soit vers 1909. Or, d'après Norton et Kahl (1987), l'acidification des lacs d'Amérique du Nord n'aurait commencé que vers 1950. Plus spécifiquement, pour le bassin du lac Clair, l'amorce du processus d'acidification des sols est démontrée par l'enrichissement des abondances en Al dans les cernes de croissance des arbres du bassin (voir la figure 27 à la section 8.2).

À partir des profils de flux, nous avons calculé des déficits actuels d'environ 7,18 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ pour le Ca, 0,69 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ pour le Mn et 1,24 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ pour le Mg par rapport à leurs contributions géologiques et atmosphériques (différence entre les concentrations maximales et les concentrations actuelles). Les flux diffusifs (J_D) calculés à l'interface eau-sédiment en appliquant la première loi de Fick sont respectivement de -80,7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ pour le Ca, -32,9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ pour le Mn et de -6,37 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$ pour le Mg (fig. 18). Les valeurs négatives de ces flux indiquent une perte par les sédiments. Ces flux diffusifs sont largement suffisants pour expliquer les déficits sédimentaires actuels de ces trois éléments.

La diminution des abondances en cations majeurs, observée dans les sédiments récents, pourrait refléter une diminution des apports particuliers externes au bassin du lac Clair suite à l'abandon de la culture des terres dans la région de Portneuf. D'après Richard et al. (2000), les terres défrichées et cultivées dans un rayon de 40 km autour du lac Clair ont probablement connu leur maximum d'abondance entre 1850 et 1920 après quoi, elles ont décliné. L'abandon des terres est bien illustré par la diminution de la

représentation pollinique des agrophytes (ex. céréales et plantes rudérales) dans les sédiments du lac Clair autour de 6 cm de profondeur, soit vers 1923 (fig. 19). Toutefois, l'existence de flux diffusifs relativement importants pourrait expliquer les diminutions prématurées des concentrations de Ca et de Mn. Dans le cas du Ca, ce flux diffusif ($-80,7 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{an}$) pourrait également être responsable de la baisse des concentrations à des valeurs inférieures à celles du bruit de fond pré-anthropique. D'un autre côté, cette diminution des abondances en cations majeurs pourrait aussi s'expliquer par une augmentation significative de l'apport en particules sédimentaires de dérivation organique. Dans ce cas, la diminution observée refléterait tout simplement un processus de dilution.

6.3.2 Composante organique des sédiments

La figure 20 présente la distribution de C, N et du rapport C/N dans les sédiments du lac Clair (carotte A). Dans ces sédiments, le contenu en carbone total devrait correspondre au carbone organique puisqu'il n'y a pas de quantité significative de carbonates dans les roches, les tills et les sols du bassin versant. Les profils de C et N montrent de façon générale une augmentation des concentrations vers l'interface eau-sédiment. Pour chacun de ces éléments, on peut subdiviser le profil sédimentaire en deux parties. La première qui va de 50 à 18 cm de profondeur montre une augmentation progressive de C et de N. Les concentrations de ces deux éléments passent respectivement de 14 à 17% pour C et de 1,1 à 1,3% pour N. Cette portion de la courbe est également caractérisée par une diminution soudaine des concentrations des deux éléments autour de 43-44 cm (fig. 20). Entre 17 cm de profondeur et l'interface eau-sédiment, on observe, pour ces deux éléments, des variations en dents de scie avec des concentrations maximales autour de 17, 7 et 0,75 cm et des concentrations minimales autour de 3 et 13 cm de profondeur.

Entre 50 et 7 cm de profondeur, le rapport C/N des sédiments varie peu autour d'une valeur moyenne de $13,3 \pm 0,5$. On note par la suite une diminution abrupte des valeurs de ce rapport, suivie d'une stabilisation autour de 11 dans les deux premiers

centimètres de sédiment. Cette valeur est semblable à celle mesurée dans la matière en suspension du lac (11,5). Des rapports C/N élevés ont été également rapportés pour d'autres lacs du Bouclier canadien (ex. Wong et al., 1984; Gélinas et al., 2000). Les plantes terrestres analysées dans cette étude ont des rapports C/N ≥ 20 alors que le zooplancton et le phytoplancton ont des rapports beaucoup plus faibles respectivement 6,2 et 6,67 (tableau 5). Notez que la valeur du phytoplancton est tirée de Stumm et Morgan (1996).

Sur la base du rapport C/N, la matière organique préservée dans les sédiments du lac Clair semble dominée par un mélange de particules allochtones provenant principalement de l'érosion du bassin versant et de particules autochtones provenant de la dégradation d'organismes aquatiques. On observe par ailleurs trois séquences d'augmentation du rapport C/N à 44,25 cm, 19,25 cm et à 10 cm de profondeur qui pourraient refléter de légères augmentations dans la proportion de plantes terrestres apportées au lac (plus de C et moins de N). La diminution du rapport C/N observée à partir de 7 cm de profondeur indique vraisemblablement des contributions plus importantes du phytoplancton et du zooplancton (tableau 5). Ces fortes contributions pourraient s'expliquer par le fait que depuis 1876, la température moyenne de la région de Québec a augmenté d'environ 2°C (Houle, comm. pers.). Les hivers sont plus chauds, ce qui a pour effet de réduire la durée de recouvrement et d'augmenter la productivité primaire du lac.

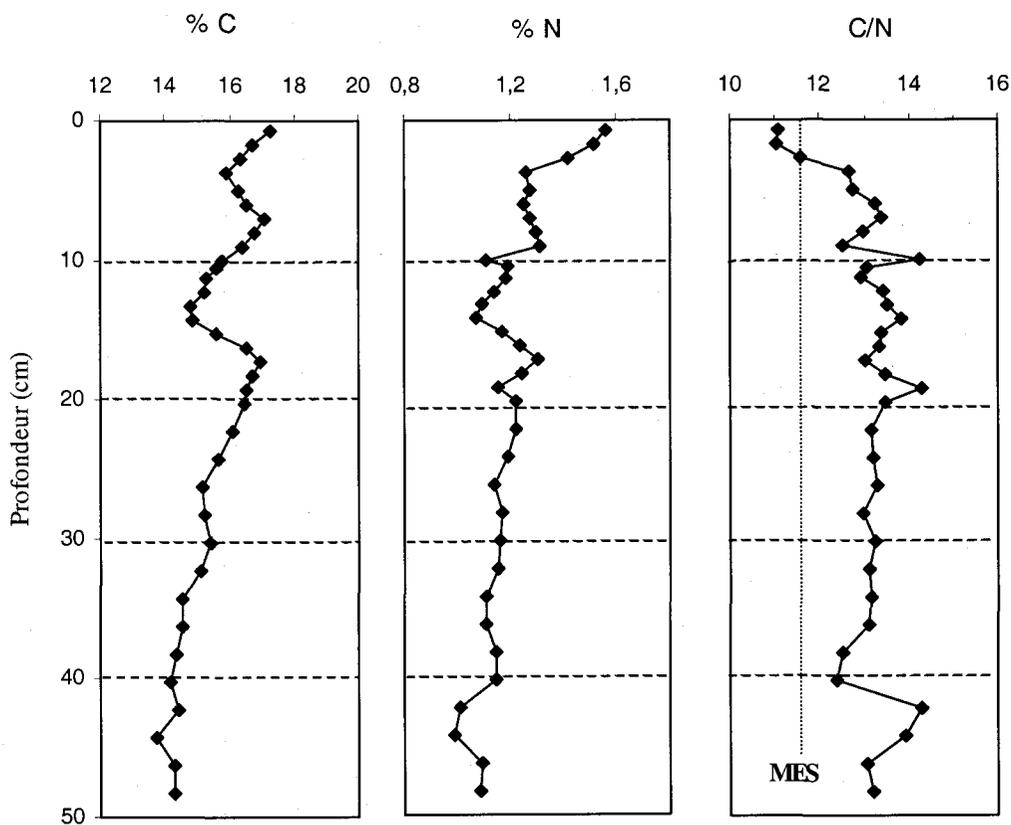


Figure 20. Distribution de C, N et du rapport C/N dans les sédiments du lac Clair (carotte A) en fonction de la profondeur. La ligne en verticale (MES) indique la composition de la matière en suspension prélevée dans le lac.

Échantillon	%C	%N	C/N
Feuillus	47,1	2,4	19,9
Feuilles de cèdre	50,8	1,2	43,1
Aiguilles de pin	51,1	1,6	31,4
Zooplancton	46,6	7,5	6,20
Phytoplancton	-	-	6,67
Trappes à séd.	24,3	2,1	11,5
Sédiment (0.75cm)	17,2	1,5	11,1
Sédiment (10 cm)	15,8	1,1	14,2

Tableau 5. Composition élémentaire (C, N et C/N) de différentes sources de matière organique et des sédiments du lac Clair (carotte A). La valeur du phytoplancton est tirée de Stumm et Morgan (1996).

6.3.3 Métaux traces dans la fraction solide des sédiments

La figure 21a et b présente la distribution des éléments traces dans les sédiments des carottes A et C. Dans ces carottes, on constate une similitude marquée entre la forme des profils de tous ces éléments. Dans les sédiments profonds (de 50 à 9,5 cm), les deux carottes montrent une distribution géochimique relativement monotone. Les valeurs mesurées dans cet intervalle représentent probablement le bruit de fond géochimique de la région (signature pré-anthropique des sédiments). À environ 9,5 cm de profondeur, la distribution de tous les métaux montre une cassure de pente très nette. Cette dernière s'accompagne d'un enrichissement des concentrations en plusieurs métaux traces. Par exemple, dans les 9,5 premiers centimètres sous l'interface eau-sédiment, les concentrations en Pb, V et Zn augmentent considérablement pour atteindre des valeurs de plus de 10 fois supérieures au bruit de fond pré-anthropique. Dans la carotte A, les concentrations maximales de tous ces métaux sont observées entre 3,25 et 2,25 cm de profondeur (fig. 21a), alors que dans la carotte C, les concentrations maximales sont notées à environ 6,25 cm de profondeur (fig. 21b). Par la suite, les variations des concentrations en Pb, V, et Zn montrent une diminution ou une stabilisation des concentrations en remontant vers l'interface eau-sédiment. En l'absence d'informations provenant de la carotte A, on pourrait interpréter de tels profils comme résultant d'une diminution ou d'une stabilisation récente des retombées atmosphériques en métaux. Cependant, pour la carotte C, les profils sont affectés par la présence d'une zone fortement bioturbée localisée dans les premiers 6 cm de la colonne sédimentaire.

Les fortes corrélations entre les profils du soufre, du Fe et des métaux traces (fig. 22) suggèrent que la distribution de ces métaux soit principalement contrôlée par la formation et la stabilité chimique des précipités de sulfures dans les sédiments anoxiques (ex. Carignan et Nriagu 1985; Carignan, 1989; Balistrieri et al., 1992a; Aström et Nylund, 2000). Notons que les corrélations de tous ces métaux avec le Mn sont très faibles ($R^2 < 0,20$).

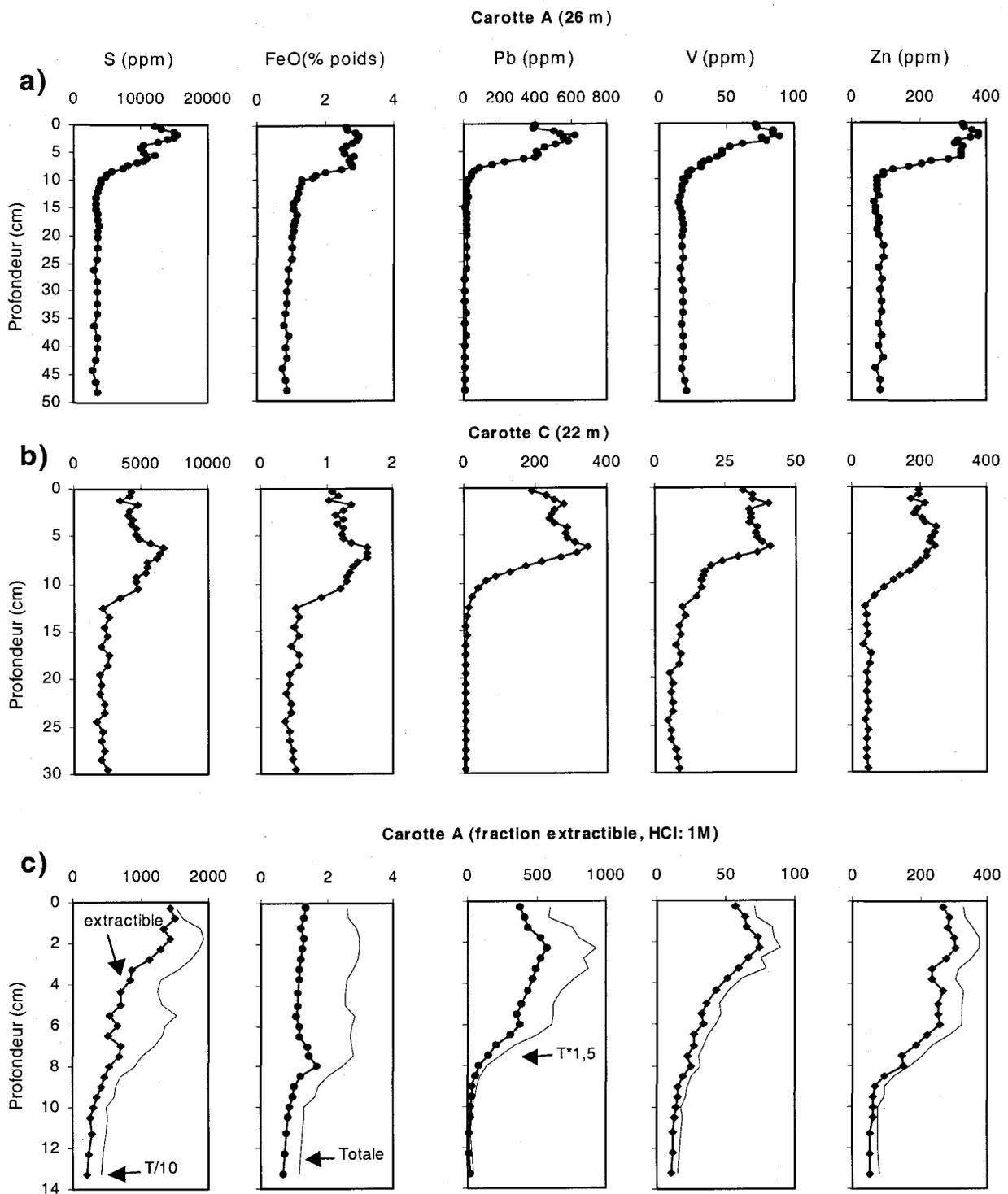


Figure 21. Concentrations élémentaires mesurées dans les sédiments du lac Clair en fonction de la profondeur. A et B, analyses totales et C, comparaison entre fraction totale et fraction extractible dans HCl.

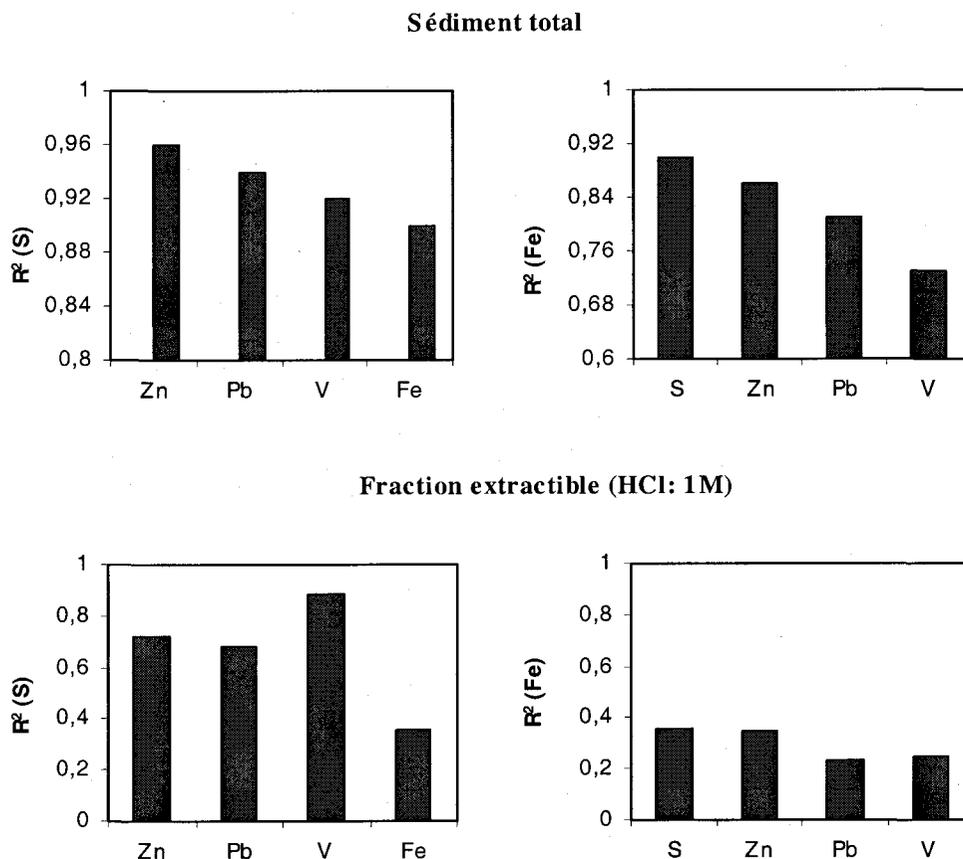


Figure 22. Coefficients de corrélation de certains métaux traces avec le S et le Fe total dans les sédiments du lac Clair (carotte A).

Dans la carotte C, la présence d'un maximum de concentrations en métaux autour de 6,25 cm de profondeur (fig. 21b) et l'homogénéisation des abondances en certains métaux lourds sur près de 6 cm s'explique vraisemblablement par une bioturbation plus intense à ce site (ex. Iskandar et Keeney, 1974; Matisoff, 1995; Tessier et al., 1994). La présence d'une importante zone bioturbée complique l'interprétation chronologique des profils de cette carotte en homogénéisant les signaux géochimiques. C'est pourquoi, dans la discussion, nous n'utiliserons que les données de la carotte A, dont le registre sédimentaire semble moins perturbé, pour reconstituer l'historique des retombées en métaux lourds dans le bassin forestier du lac Clair.

6.5.4 Fraction extractible (HCl : 1M)

Le Fe et le Mn présentent des teneurs relativement élevées dans la fraction extractible dans HCl (1M) respectivement 49 et 74 % poids en moyenne. À l'opposé, le S est pratiquement insoluble avec des taux d'extraction variant autour de 8%. Ceci suggère que le S se retrouve principalement sous la forme de sulfures insolubles, probablement de la pyrite (FeS₂) car cette dernière est insoluble dans l'acide chlorhydrique à froid (ex. Lord, 1982; Huerta-Diaz et Morse, 1990; Morse et Luther III, 1999). Une autre fraction de S serait également associée à la matière organique. Par ailleurs, les fractions extractibles de la plupart des métaux traces varient de 15 à plus de 90 % en moyenne le long de la colonne sédimentaire (tableau 6). Tout comme pour l'analyse totale du sédiment, on observe de fortes corrélations entre les fractions extractibles du soufre et celles de la plupart des métaux traces alors que les corrélations avec le Fe sont relativement faibles (fig. 22). Ceci suggère la précipitation de ces métaux sous la forme de phases sulfurées autres que la pyrite (ex. galène, sphalérite).

Éléments	Concentration dans le sédiment total	Concentration dans la fraction extractible (HCl :1M)	Pourcentage de la fraction extractible
FeO (% poids)	2,30	1,12	49
MnO	0,051	0,037	74
S (ppm)	9223	728	8
Zn	235	184	78
V	46	36	78
Pb	287	278	97

Tableau 6. Concentrations élémentaires moyennes et pourcentages moyens de la fraction extractible de certains éléments présents dans les sédiments de la carotte A (section anthropique).

Depuis plusieurs décennies, de nombreuses études menées sur des sédiments anoxiques invoquent la précipitation de métaux traces sous la forme de sulfures pour expliquer leur faible mobilité, sans nécessairement spécifier sous quelles formes, ils sont associés au soufre (ex. Krauskopf, 1956; Calvert, 1976; Jacobs et al., 1985; Dryssen, 1986). Des études plus récentes, menées en laboratoire, ont cependant démontré que, dans

l'eau, le Pb, le V et le Zn ont des vitesses d'association avec le soufre nettement supérieures à celle du Fe (ex. Cooper et Morse, 1998; Morse et Luther III, 1999). Par conséquent, ces métaux ont tendance à former des phases sulfurées distinctes avant la précipitation de sulfures de fer dont la pyrite (ex. Cooper et Morse, 1998; Morse et Luther III, 1999). D'après ces auteurs, pour des raisons d'ordre cinétique et thermodynamique, le Pb, le Zn et le V seraient rarement associés à la pyrite dans les environnements sédimentaires.

Ainsi, les forts taux d'extraction obtenus pour ces métaux dans les sédiments du lac Clair et leur corrélations étroites avec le soufre s'expliquent vraisemblablement par la précipitation de phases sulfurées pures (ex. PbS, ZnS et VS). Toutes ces phases sont solubles dans du HCl (1M) à froid et permettent la mise en solution de la quasi-totalité des métaux qui leur sont associés (ex. Zaggia et Zonta, 1997; Cooper et Morse, 1998; Morse et Luther III, 1999). À titre d'exemple, les teneurs en Pb mesurées dans la fraction extractible sont similaires à celles mesurées lors de la digestion totale du sédiment (fig. 21c et tableau 6). Notons que la forte stabilité et l'association étroite entre ces métaux et les phases sulfurées dans la section anthropique des sédiments sont favorisées par la très forte abondance du S anthropique accumulé dans les sédiments du lac Clair.

7.0 Discussion sur la chronologie d'accumulation des métaux anthropiques

Les sédiments du lac Clair montrent une augmentation marquée des teneurs en métaux traces et en S dans les premiers 9,5 cm sous l'interface eau-sédiment. La distribution des éléments dans la colonne sédimentaire peut être affectée, à des degrés variables, par plusieurs facteurs (ex. Galloway et Likens, 1979; Berner, 1980; Carignan, 1989) :

- 1- Par des variations du pourcentage d'eau interstitielle (ex. compaction sédimentaire);
- 2- Par des variations du taux d'accumulation des particules sédimentaires;
- 3- Par des transformations et des remobilisations de l'élément ou de la matrice sédimentaire postérieures à la sédimentation (ex. diagenèse précoce, bioturbation);
- 4- Par des fluctuations du pH des eaux du lac;

- 5- Par des variations de l'apport (ex. provenance) ou du taux de sédimentation de l'élément considéré;
- 6- Par des variations de la proportion des particules organiques (processus de dilution).

Dans les 9,5 premiers centimètres de la colonne sédimentaire, la distribution de ces métaux potentiellement toxiques est faiblement corrélée à celle du sodium (R^2 Pb-Na = 0,4 ; Zn-Na = 0,4 ; V-Na = 0,1). Par conséquent, on ne peut expliquer cet enrichissement par une simple variation de la proportion relative de la charge terrigène silicatée en fonction du temps.

Le pourcentage d'eau interstitielle dans les sédiments varie de 93,5% du poids à 50 cm de profondeur à 98% du poids près de la surface. Cette variation du pourcentage d'eau pourrait expliquer de très faibles différences au niveau des concentrations de métaux lourds (ex. Galloway et Likens, 1979). Cependant, il est strictement impossible qu'une variation de 4,5% du pourcentage d'eau ait pu engendrer des enrichissements qui, dans certains cas, sont de 35 fois le bruit de fond naturel (cas du Pb).

Dans les sédiments superficiels (intervalle de 0 à 2 cm), où l'on observe des diminutions des teneurs en métaux traces, on note une augmentation d'environ 3 % du pourcentage de matière organique (de 34,5 à 37,4 %), ce qui est également très faible. Par conséquent, on ne peut expliquer les diminutions des teneurs en métaux traces par une dilution causée par une augmentation récente du taux d'accumulation de particules organiques.

Dans certains lacs, de telles diminutions des concentrations en métaux traces, observées dans les sédiments récents, ont été attribuées à une acidification récente des eaux des lacs (ex. Galloway et Likens, 1979; Norton et al., 1981b; Nriagu et al., 1982; Khal et Norton, 1983; Carignan et Nriagu 1985; Carignan, 1989). Dans le cas du lac Clair, le pH relativement neutre des eaux du lac ($6,5 \pm 0,35$) et la très faible mobilité du Pb à de tels pH ne plaident pas en faveur d'une acidification récente. De plus, les travaux de Houle et al. (1997) ont montré que le pH annuel moyen à la décharge du lac a varié de

moins de 0,2 unités de pH en 6 ans, soit de 1988 à 1994.

Par élimination, les variations observées sur les profils des métaux traces s'expliqueraient vraisemblablement par des variations de l'apport et/ou du taux de sédimentation de ces éléments au cours des 150 dernières années. Si on tient compte d'un fractionnement diagénetique minimal du Pb, tel que suggéré par l'analyse des fluides interstitiels du site 1, de sa très faible mobilité à des pH > 4 (ex. Davis et al., 1982; Carignan et Nriagu, 1985) et de la faible bioturbation dans les sédiments de la carotte A, on peut considérer que les variations des concentrations de Pb observées sur les profils géochimiques reflètent principalement les tendances d'évolution de la contamination du bassin versant par des sources atmosphériques diffuses. Cette interprétation est également supportée par les rapports des isotopes stables du Pb (voir chapitre 2) et les données polliniques (Richard et al., 2000).

Si on admet que le Pb et les autres métaux associés aux sulfures sont très peu mobiles dans les sédiments du lac Clair, il est alors possible de reconstituer l'historique de l'accumulation des métaux traces d'origine anthropique dans le bassin du lac Clair. En tenant compte des correspondances âge-profondeur (figs. 11c, 12c, 13c et annexe A) et des profils de concentration (fig. 21) on peut estimer les dates d'apparition de ces métaux dans les sédiments du lac Clair. Il convient toutefois de noter que la faible résolution temporelle (1 cm = 7-15 ans), tout comme le choix du seuil de contamination, limitent l'exactitude de ces dates. Tel que consigné au tableau 7, les fractions anthropiques de la plupart des métaux analysés sont apparues entre 1855 et 1877. Ces dates sont en accord avec celles rapportées par plusieurs chercheurs pour l'Amérique du Nord et confirment le caractère géographiquement extensif de la pollution atmosphérique par le plomb (ex. Edgington et Robbins, 1976; Nriagu et al., 1979; Evans et Dillon, 1982; Ouellet et Jones, 1983b; Carignan, 1989). L'écart de 22 ans observé entre les sédiments d'un même lac n'est pas réaliste et s'explique principalement par une bioturbation plus intense à 22 m (site 2). Par contre, lorsqu'on ne tient compte que des carottes A et B qui semblent moins perturbées par la bioturbation, on obtient des dates assez similaires.

Carotte	Date d'apparition		
	Pb	V	Zn
A	1872	1872	1872
B	1877	1877	1877
C	1855	1855	1855

Tableau 7. Dates approximatives d'apparition de la contamination en polluants atmosphériques d'origine anthropique dans les sédiments du lac Clair.

Ainsi, en utilisant les données de la carotte A, il est possible de reconstruire avec une meilleure précision la chronologie d'accumulation de la fraction anthropique de ces métaux traces au cours du dernier siècle. Pour ce faire, on calcule du bas vers le haut du profil, la somme cumulative des produits des teneurs en métaux d'origine anthropique ($\mu\text{g/g}$) par la masse sèche de sédiments (g/cm^2). Ces inventaires ($\mu\text{g/cm}^2$) ont été ensuite transformés en g/m^2 et exprimés en fonction du temps (ex. Heit et al., 1981; Carignan, 1989). Afin de tenir compte des variations du bruit de fond, les fractions anthropiques des métaux ont été estimées à l'aide de l'équation (7).

La figure 23 illustre l'évolution de la masse cumulative des métaux d'origine anthropique en fonction du temps dans les sédiments du lac Clair. Sur ces courbes, on peut observer une apparition graduelle de la fraction anthropique de ces éléments entre 1872 et 1900. Par la suite, on observe une augmentation rapide et simultanée du taux d'accumulation de tous ces métaux entre 1900 et 1975, suivie d'une diminution apparente au cours des deux dernières décennies. En somme, ces courbes révèlent que la quantité totale de métaux d'origine anthropique accumulée dans les sédiments de la partie profonde du lac Clair depuis 1872 est d'environ $2,07 \text{ g/m}^2$ pour le Pb, $1,1 \text{ g/m}^2$ pour le Zn et $0,21 \text{ g/m}^2$ pour le V. De tous les métaux analysés, le Pb est celui dont le taux d'accumulation a le plus augmenté au cours du dernier siècle.

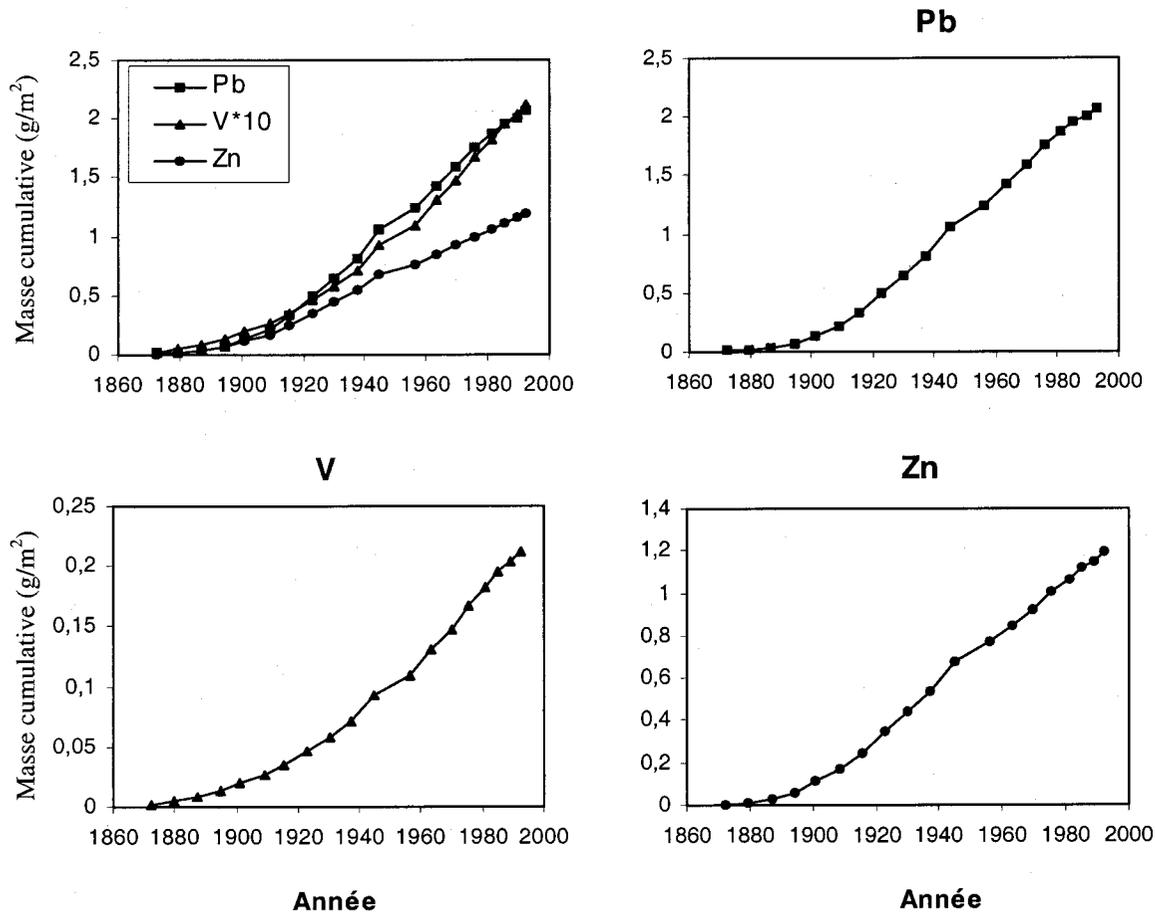


Figure 23. Évolution de la masse cumulative (g/m^2) de Pb, V et Zn en fonction du temps dans les sédiments du lac Clair (Carotte A).

Dans le cas du Pb, les variations observées dans les sédiments récents sont souvent associées à la combustion des combustibles fossiles (ex. charbons, essence au Pb). Afin de distinguer les contributions de ces deux sources, Wiersma et Lee (1971) ont proposé d'utiliser l'allure du profil du Se. Le Se présent dans l'atmosphère provient principalement de la combustion des charbons et des débris organiques (Wiersma et Lee, 1971; Cutter, 1991). Par conséquent, l'allure des profils sédimentaires de cet élément devrait principalement refléter l'historique de l'utilisation du bois et des charbons. La figure 24 présente la distribution du Se dans les sédiments du lac Clair (carotte A) comparée à celle du Pb. Dans les sédiments profonds, ces deux éléments évoluent de la même façon, ce qui suggère une source commune (essentiellement la combustion du bois). L'augmentation simultanée, des teneurs en ces deux éléments, notée à partir de 9,5

cm de profondeur (soit vers 1872) illustre probablement l'utilisation accrue du bois et de charbons attribuable à la révolution industrielle de la fin du 19^e siècle. La stabilisation des teneurs en Se, observée à partir de 6,5 cm de profondeur (soit vers 1916), suggère une stabilisation des émissions de ces deux sources au cours du 20^e siècle (voir figure 5 du chapitre 2) (ex. Crecelius et Piper, 1973; Graney et al., 1995).

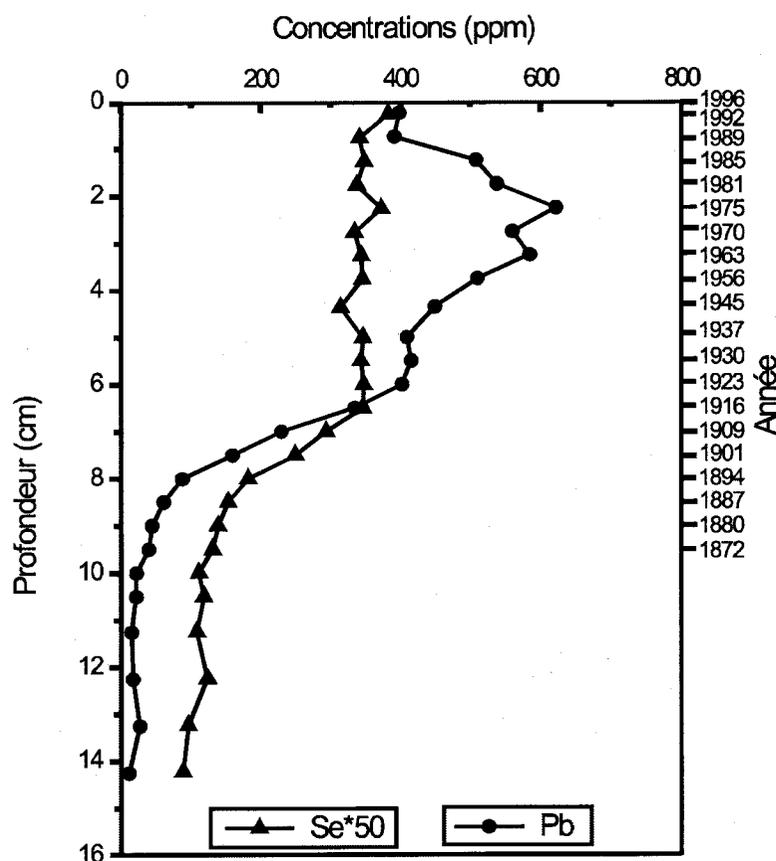


Figure 24. Distribution du Pb et du Se dans les sédiments du lac Clair (carotte A) en fonction de la profondeur et de l'année approximative de sédimentation.

Durant cette période, on observe cependant une augmentation plus importante des concentrations en Pb. Un tel découplage entre les profils de ces deux éléments suggère une contribution plus importante d'une nouvelle source de Pb à partir des années 20. Il s'agit vraisemblablement du Pb émis dans l'atmosphère par la combustion des carburants avec additifs de Pb.

Ainsi, tel que démontré par plusieurs études, la majorité du Pb anthropique mesuré avant 1916 proviendrait de la combustion du bois et des charbons, alors que les fortes augmentations enregistrées à partir de 1923 reflètent la combustion des charbons, et surtout, l'introduction des additifs d'alkyles de Pb dans les carburants utilisés aux États-Unis et au Canada (ex. Edgington et Robbins, 1976; Farmer, 1978b; Galloway et Likens, 1979; Davis et al., 1982; Gobeil et Silverberg, 1989; Boutron et al., 1991, 1994; Rosman et al., 1993, 1994; Boyle et al., 1994; Gobeil et al., 1995; Graney et al., 1995; Hamelin et al., 1997).

Entre 1975 et 1996, les teneurs en Pb des sédiments du lac Clair ont été réduites de 36 %. Ce pourcentage est semblable à celui suggéré par Gélinas et al. (2000) pour les sédiments du lac Hertel (Mt. St-Hilaire, Qc) durant la même période (réduction de 25 %). Ces réductions reflètent principalement l'entrée en vigueur de la loi américaine interdisant l'utilisation du Pb comme additif dans les carburants vers le milieu des années 70 (ex. Shen et Boyle, 1987; Boutron et al., 1991, 1994; Rosman et al., 1993, 1994; Boyle et al., 1994; Ritson et al., 1994; Graney et al., 1995; Hamelin et al., 1997) et le retrait progressif de ces additifs dans les carburants vendus au Canada au milieu des années 70 (ex. Santé Canada, 1996; Gélinas et al., 2000). Au Canada, l'interdiction de la vente d'essence à base de Pb a été effective en 1990 (Santé Canada, 1996). Pour ce qui est des sources de pollution, l'existence de vents dominants provenant du secteur sud-ouest, pendant l'été, suggère que les polluants atmosphériques lointains susceptibles de se rendre jusqu'au lac Clair soient ceux émis dans les régions industrialisées et densément peuplées du sud de l'Ontario et du Mid-West américain (ex. Ouellet et Jones, 1983b; Carignan et Gariépy, 1995; Simonetti et al., 2000). Durant l'hiver, une faible contribution proviendrait de l'Eurasie, suite à la migration vers le sud du front polaire. Pour plus de détails sur les sources de pollution, se rapporter au chapitre 2.

8.0 Géochimie sédimentaire vs. dendropollution (le cas du Pb)

Un des objectifs de cette étude est de vérifier la fiabilité de l'approche dendrogéochimique de plus en plus utilisée dans les projets de monitoring en milieux forestiers. Pour ce faire, nous présentons dans cette section la distribution du Pb dans les

cernes de croissance d'un hêtre à grandes feuilles (n° 489) et d'un érable à sucre (n° 547) du bassin du lac Clair. Ces données sont comparées à celles des sédiments du lac Clair (carotte A).

Amorcée au début des années 70, l'utilisation des arbres comme bio-indicateurs temporels de la pollution environnementale n'est devenue courante que vers la fin des années 80. Depuis lors, plusieurs études ont tenté de documenter l'historique d'accumulation des métaux lourds dans les bassins forestiers en utilisant les arbres comme bio-indicateurs spatio-temporels (ex. Baes et McLaughlin, 1984; Bondietti et al., 1990; Forget et Zayed, 1995; Bégin et LaFlèche, 1995). Certaines de ces études ont démontré l'existence de fortes similitudes entre les concentrations de métaux traces tels que le Pb, le Cd et le Zn dans les cernes de croissance des arbres et l'historique de leurs émissions dans l'environnement (ex. Bondietti et al., 1989; Guyette et al., 1991; Cutter et Guyette, 1993). Toutefois, d'autres études ont démontré que la distribution des métaux dans les arbres peut être fortement modifiée par des processus reliés à la physiologie de l'arbre, tels que la translocation radiale des éléments qui consiste en une migration de certains éléments relativement solubles à travers des cernes de croissance plus anciens (ex. Hagemeyer et Schäfer, 1995; Trüby, 1995; Hagemeyer et Weimand, 1996) ou par de fortes variations saisonnières (ex. Hagemeyer et Schäfer, 1995). Plus spécifiquement, il faut noter que des éléments comme le K et le P (macronutriments) ont tendance à être concentrés dans les cernes de croissance les plus récents de l'arbre. Des études en cours montrent que ce type d'éléments se retrouvent dans les cernes de croissance sous la forme de composés solubles dans l'eau par opposition au Pb qui est très fortement réfractaire dans le bois (LaFlèche et al., en prép.).

8.1 Dendropollution

La dendropollution est une méthode, relativement récente, qui permet d'étudier la pollution environnementale à partir de l'analyse des cernes de croissance des arbres. Elle englobe la dendrochronologie classique et la dendrogéochimie.

8.1.1 Dendrochronologie et dendrogéochimie

La dendrochronologie est une technique de haute résolution qui permet de dater les arbres sur une base annuelle. Elle est basée sur le principe que chaque cerne de croissance, résultat de la formation du nouveau bois durant la saison propice à la croissance, est facilement identifiable et constitue une archive des conditions environnementales qui prévalaient lors de sa formation. L'observation scientifique a en effet démontré que les conditions climatiques (pluies, sécheresse et les variations de température), les invasions d'insectes, les incendies de forêt et les perturbations anthropiques contrôlent l'épaisseur et l'aspect des cernes. De plus, chaque essence d'arbre croît d'une manière spécifique. Par conséquent, tous les arbres d'une même espèce présentent des cernes identiques au même moment, dans une même zone géographique (et donc climatique). Il n'y a jamais reproduction d'un cerne similaire d'une année à l'autre puisque les conditions environnementales varient constamment. L'ensemble de ces facteurs a permis la mise en évidence de la spécificité de chaque cerne et explique pourquoi, dans des milieux continentaux tempérés, le comptage des cernes de croissance d'un arbre permet de déterminer son âge.

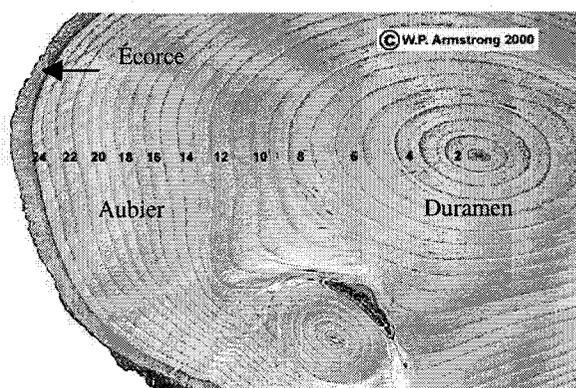


Figure 25. Coupe transversale d'un arbre montrant des cernes de croissance concentriques (chiffres), l'écorce, la partie vivante de l'arbre (aubier) et le bois mort ou duramen (modifiée de Armstrong, 2000).

La dendrogéochimie, qui combine la dendrochronologie et l'analyse chimique des cernes de croissance consécutifs des arbres, permet de documenter les conditions environnementales du passé et d'étudier l'évolution de celles-ci dans le temps et dans l'espace. En présence d'essences d'arbre à faible perméabilité radiale, de préférence des conifères (ex. Schweingruber, 1987; Cutter et Guyette, 1993; Lewis, 1995) et pour des éléments à faible mobilité comme le Pb (ex. Schweingruber, 1987; Cutter et Guyette, 1993), les variations de concentration, observées sur les profils dendrogéochimiques peuvent être utilisées pour reconstituer l'évolution de la contamination des bassins forestiers par des métaux lourds (ex. Bégin et LaFlèche, 1995; Forget et Zayed, 1995).

Le potentiel des arbres comme bio-indicateur de la qualité de l'environnement vient du fait qu'ils comportent non seulement une dimension spatiale mais également une dimension temporelle qui leur confère un potentiel d'archives historiques (ex. Forget et Zayed, 1995). Toutefois, la dendrochronologie s'applique mal aux zones tropicales où les variations climatiques sont trop faibles pour être clairement identifiables dans la croissance des cernes. Une autre limite concerne les arbres les plus vieux d'une essence que l'on peut trouver dans une zone climatique donnée. Par exemple, les datations européennes sont beaucoup plus courtes que celles du continent américain.

8.2 Âge des arbres

La figure 26 présente les courbes dendrochronologiques indicées établies pour les populations d'érable à sucre et de hêtre à grandes feuilles de la station du lac Clair. Les âges des cernes de croissance de l'érable à sucre vont de 1861 à 1995 qui est l'année d'échantillonnage des arbres. Le hêtre à grande feuille est légèrement plus jeune puisque son plus vieux cerne date de 1868. Ainsi, les deux populations d'arbres révèlent des périodes de croissance de 134 ans pour l'érable à sucre et de 127 ans pour le hêtre à grandes feuilles. Dans les deux cas, on note une perturbation de la forêt (flèche) qui est probablement reliée à une coupe sélective des arbres au milieu des années 40. Il est aussi important de noter une diminution systématique de la croissance radiale des arbres depuis le début des années 50.

Plusieurs chercheurs relient cette décroissance radiale à des conditions climatiques moins favorables depuis cette époque. Toutefois, notons que les conditions environnementales anthropiques et plus spécifiquement les précipitations acides contribuent probablement au ralentissement de la croissance de ces arbres. Ceci est suggéré par la figure 27 qui montre clairement un enrichissement en aluminium dans les cernes de croissance de l'érable à sucre à partir de 1950. De plus, notre étude (voir chapitre 3) et d'autres menées sur le bassin du lac Clair (ex. Houle et al., 1997) démontrent que les sols de ce bassin ont perdu des quantités importantes de cations basiques (Ca, Mg, K et P) en réponse aux précipitations acides. Or Ces éléments sont utilisés comme macronutriments par les arbres

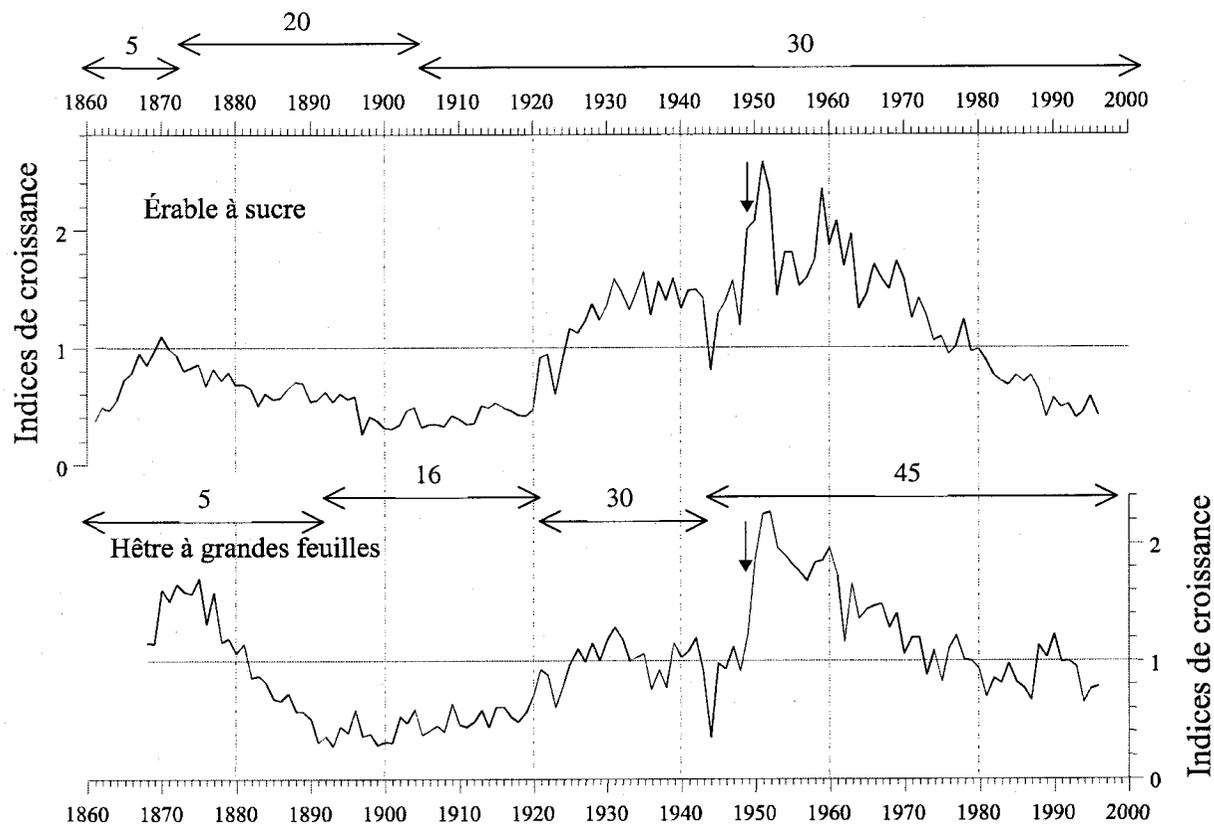


Figure 26. Courbes dendrochronologiques indicées établies pour les populations d'érable à sucre et de hêtre à grandes feuilles. La flèche indique une perturbation de la forêt probablement reliée à une coupe sélective des arbres au milieu des années 40. Les chiffres au-dessus de chaque graphique indiquent le nombre d'individus analysés.

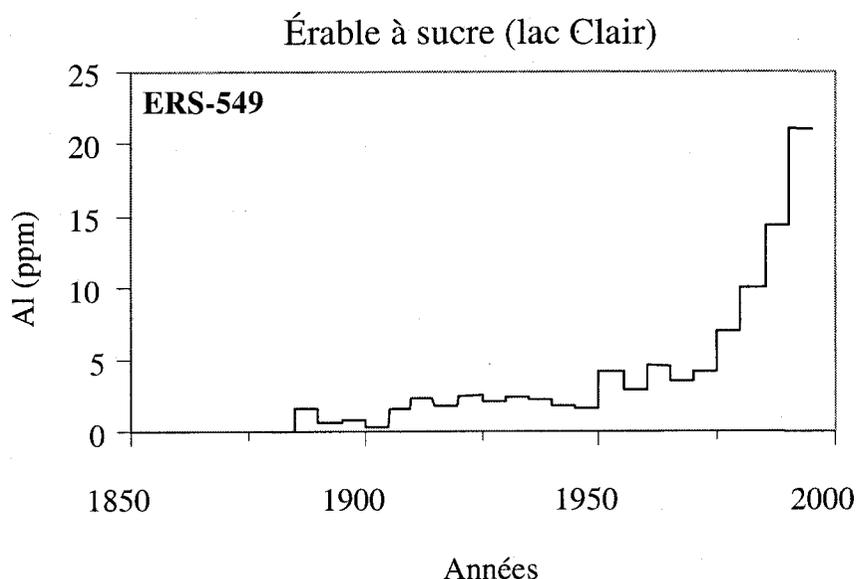


Figure 27. Distribution de Al dans les cernes de croissance d'un érable à sucre de la station du lac Clair en fonction du temps. Cette figure met en évidence le début de l'acidification des sols forestiers du bassin vers 1950.

8.3 Comparaison: arbres vs. sédiments

La figure 28 montre la distribution du plomb dans les cernes de croissance de l'érable à sucre et du hêtre à grandes feuilles, comparée à celle observée dans les sédiments du lac Clair (carotte A). Sur cette figure, les teneurs en Pb mesurées montrent des variations importantes qui soulignent, dans un premier temps, une très faible contamination du bassin versant au début du dernier siècle (vers 1900). Vers 1947-1948, les variations dendrogéochimiques du Pb pour l'érable à sucre et, à un degré moindre, pour le hêtre à grandes feuilles montrent des maxima de Pb qui ne sont pas enregistrés dans les sédiments. Ces augmentations pourraient s'expliquer en partie par des processus reliés à la physiologie des arbres. Par exemple, l'aubier étant conducteur par définition, la sève qui y circule peut influencer la teneur en certains éléments. Des études ont également démontré que des éléments comme le Ca, le Mg, le K et le P peuvent être fortement remobilisés dans les cernes de croissance de l'érable à sucre (ex. LaFlèche, 1997; Houle et al., 2002). De la même façon, une fraction du Pb pourrait avoir migré par translocation radiale vers des cernes plus anciens.

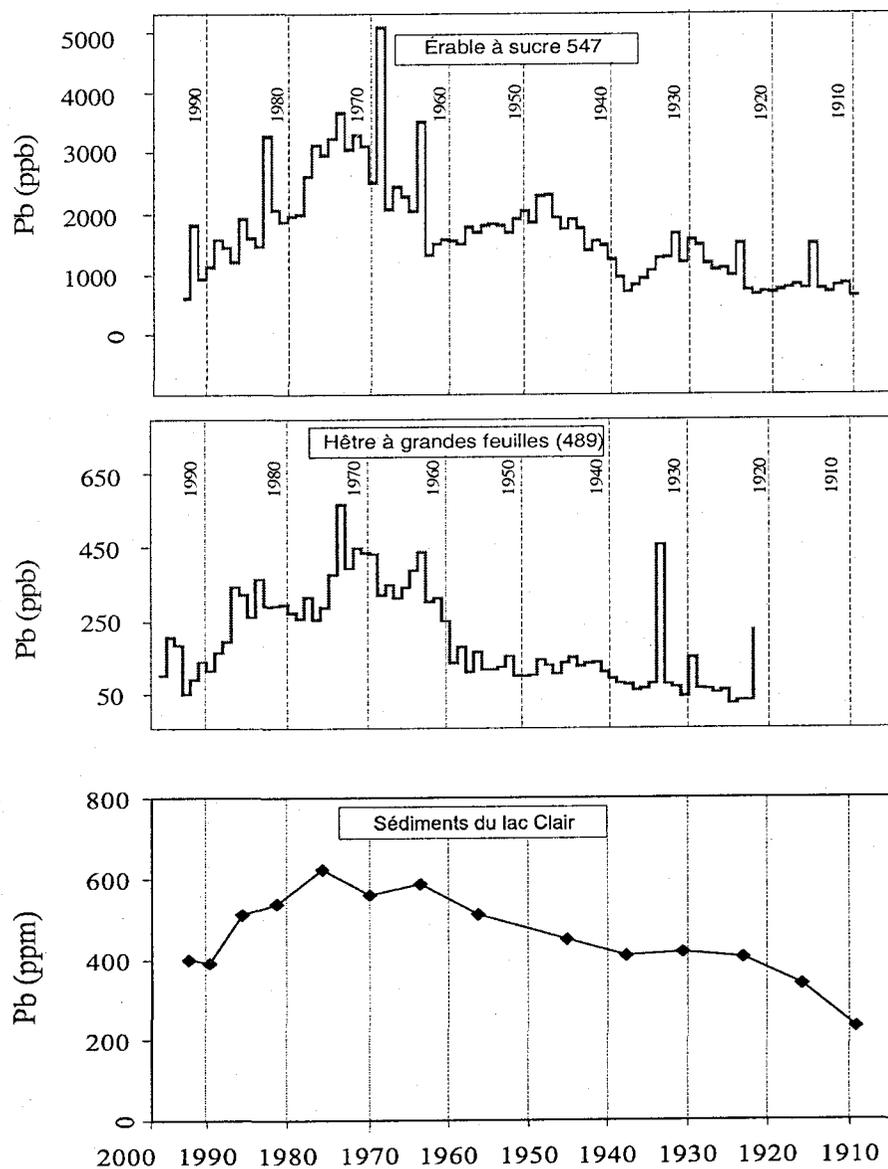


Figure 28. Variations des concentrations de Pb élémentaire dans les cernes de croissance d'un érable à sucre et d'un hêtre à grandes feuilles de la station du lac Clair (concentrations exprimées en ppb). Ces données sont comparées à celles des sédiments du lac Clair (ppm).

Toutefois, la majorité des études dendrogéochimiques publiées sur la distribution du Pb suggèrent que cet élément est stocké d'une façon relativement permanente dans les cernes de croissance. De plus, LaFlèche et al. (en prép.) démontrent que dans les espèces

d'arbre comme l'épinette, le Pb se retrouve surtout dans la fraction insoluble dans l'eau et dans HCl (1M).

Alternativement, l'enrichissement en Pb observé vers 1947-1948 pourrait s'expliquer par le fait que cette période coïncide avec l'arrivée importante de précipitations acides dans les sols forestiers de la station. Il est probable qu'une proportion significative du Pb dans les sols soit devenue biodisponible pour le système racinaire des arbres. Avant la seconde Guerre mondiale, le sol avait une capacité naturelle à tamponner l'acidité ambiante des précipitations. Vers le milieu des années 40, ce potentiel diminue et le surplus de protons (H^+) commence à déloger de plus en plus de cations majeurs comme l'aluminium, le fer et des métaux toxiques comme le Pb. Ces éléments deviennent rapidement assimilables par le système racinaire des arbres. Cette figure montre également une seconde zone de fortes concentrations en Pb qui s'échelonne des années 60 à la fin des années 70. Cette période de fortes retombées atmosphériques en Pb, également enregistrée par les sédiments du lac Clair, est bien documentée dans la littérature scientifique et correspond au paroxysme de la consommation des alkyles de Pb dans les carburants (augmentation du nombre d'automobiles en Amérique du Nord) (ex. Shirahata et al., 1980; Graney et al., 1995).

Les variations observées dans les cernes de croissance de l'érable à sucre et du hêtre à grandes feuilles se comparent très bien à celles observées dans d'autres essences végétales utilisées dans le cadre de projet de biomonitoring des polluants atmosphériques dans la région de Québec (ex. Bégin et LaFlèche, 1995). Ceci suggère, à priori, que le temps de séjour du Pb dans les sols forestiers est relativement court. Ce court temps de séjour peut s'expliquer par le fait que 20 à 40 % du Pb est présent dans la fraction échangeable des horizons Ae et Bhf des sols forestiers de la région (voir le chapitre 3). Une autre possibilité serait la prise en charge directe du Pb atmosphérique par les feuilles et/ou l'écorce des arbres. Malgré de légères dissimilitudes probablement reliées à une perturbation de la forêt vers 1945 et/ou à la physiologie des arbres, le signal géochimique du Pb dans les sédiments et son évolution dans les cernes de croissance des arbres du bassin versant du lac Clair reflètent principalement l'introduction et le retrait du Pb dans

les carburants utilisés en Amérique du Nord. Les correspondances existant entre les deux registres suggèrent que l'approche dendrogéochimique peut être considérée comme un complément important à la géochimie sédimentaire souvent utilisée dans le monitoring historique de la contamination des écosystèmes forestiers par des sources anthropiques. À condition, de choisir les bonnes essences d'arbre (bois dur, faible perméabilité radiale) de préférence les conifères et des éléments à faible translocation radiale comme le Pb. Notons également que la résolution temporelle de l'approche sédimentaire est nettement moins précise que celle de la dendrochronologie.

9.0 Conclusions

Les sédiments du lac Clair conservent d'importantes informations géochimiques et palynologiques sur les conditions passées du lac et de son environnement. Localement, les sédiments carottés peuvent montrer des signes de bioturbation. Toutefois, les similitudes observées entre le signal géochimique du Pb dans les sédiments prélevés à 26 m et dans les arbres du bassin versant (ex. pic vers 1973-1975) suggèrent que la bioturbation, bien que possiblement présente, est relativement moins importante dans la zone profonde du lac. De plus, les variations dans la distribution du ^{210}Pb dans cette partie du lac (site 1) suggèrent relativement peu de bioturbation.

La distribution verticale de Pb, Zn et V dans la colonne sédimentaire suggère une contribution anthropique qui aurait commencé vers 1872. L'absence de tributaire et d'activités industrielles ou agricoles dans le bassin versant implique une origine atmosphérique pour cette composante anthropique.

Les fluctuations observées sur les profils des éléments majeurs résultent principalement des variations du taux de sédimentation de particules minérales silicatées étrangères au bassin. Ce transport éolien de particules serait associé à l'établissement et au développement de petits villages et de l'agriculture dans la vallée du Saint-Laurent.

L'ensemble des profils de métaux traces montrent que le bassin versant du lac Clair a reçu des quantités croissantes de Pb, Zn et V depuis 1872 et que leur taux d'accumulation ont considérablement diminué au cours des deux dernières décennies.

En fonction du pH neutre à légèrement basique des eaux du lac, l'accumulation de Pb se fait essentiellement par adsorption sur les particules sédimentaires. Une fois accumulées dans le fond du lac, ces particules sédimentaires se retrouvent rapidement dans un environnement anoxique dû à la dégradation bactérienne de la matière organique. Ces conditions favorisent une spéciation sulfurée du Pb et des autres métaux comme le Zn et le V. La diffusion moléculaire constitue environ 2,5% du flux d'accumulation total actuel de Pb. Cette faible contribution est en accord avec celles rapportées pour d'autres lacs à pH neutre à légèrement basique.

Dans les sédiments du lac Clair, l'évolution des concentrations de Pb concorde avec l'historique de la combustion des combustibles fossiles. Ainsi, la majorité du Pb anthropique mesuré avant 1916 proviendrait de la combustion du bois et des charbons alors que les fortes augmentations enregistrées après 1923 reflètent la combustion des charbons et surtout, l'introduction des additifs d'alkyles de Pb dans les carburants utilisés en Amérique du Nord (vers 1920). Entre 1975 et 1996, les teneurs en Pb des sédiments du lac Clair ont été réduites de 36%. Ces réductions font suite à l'entrée en vigueur des lois américaine et canadienne interdisant l'utilisation du Pb comme additif dans les carburants.

Enfin, les correspondances étroites existant entre le signal géochimique du Pb dans les sédiments et son évolution dans les cernes de croissance des arbres du bassin versant du lac Clair mettent en évidence le potentiel réel de la dendrogéochimie dans le monitoring historique de la contamination des écosystèmes forestiers par des sources anthropiques. Toutefois, ces conclusions portent strictement sur le comportement de métaux xénobiotiques et phytotoxiques. Il est plus difficile d'interpréter les profils d'éléments comme le Zn qui sont utilisés comme micronutriments par plusieurs essences d'arbres.

Références

Alfaro-De la Torre, C. et Tessier, A., 2002. Cadmium deposition and mobility in the sediments of an acidic oligotrophic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 66: 3549-3562.

Aller, R.C., 1982. The effect of macrobenthos on chemical properties of marine sediments and overlying water. In: *Animal-Sediment Relations*, P. L., McCall and M., Tevesz (eds), plenum Press. New York, pp. 53-102.

Anderson, R. F., Schiff, S. L., Hesslein, R. H., 1987. Determining sediment accumulation and mixing rates using ^{210}Pb , ^{137}Cs and other traces: problems due to postdepositional mobility or coring artifacts. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 44 (suppl. 1): 231-250.

Appleby, P. G. et Oldfield, F., 1978. The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena*, 5: 1-8.

Astrom, M., Nylund, K., 2000. Impact of historical metalworks on the concentrations of major and trace elements in sediments: a case study in Finland. *Appl. Geochem.*, 15: 807-817.

Ault, W., Senechal, R. G., and Erlebach, W. E., 1970. Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Environ. Sci. Tech.*, 4: 305-313.

Baes, C. F. et McLaughlin, S. B., 1984. Trace elements in tree rings : evidence of recent and historical air pollution. *Science*, 224 : 494-497.

Balistrieri, L. S., Murray, J. W., Paul, B., 1992a. The biogeochemical cycling of trace metals in the water column of Lake Sammamish, Washington: Response to seasonally anoxic conditions. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 529-548.

Baskaran, M. et Naidu, A. S., 1995. ^{210}Pb -derived chronology and fluxes of ^{210}Pb and ^{137}Cs isotopes into continental shelf sediments, East Chukchi Sea, Alaskan Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59: 4435-4448.

Bégin, C. et LaFlèche, M. R., 1995. L'analyse des cernes de croissance des arbres (dendrogéochimie): un nouvel outil de biomonitoring environnemental, dans: Actes du 3^e colloque international, l'ARBRE, biologie et développement, 11-16 sept 1995, C. Edelin (ed.), Naturalia Monspeliensia, No hors série.

Benoit, G. et Hemond, H. F., 1990. ^{210}Po and ^{210}Pb remobilization from lake sediments in relation to iron and manganese cycling. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1224-1234.

Benoit, G. et Hemond, H. F., 1991. Evidence for diffusive redistribution of ^{210}Pb in lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 55: 1963-1975.

Berner, R. A., 1980. *Early diagenesis: A Theoretical Approach*: Princeton, N.J., Princeton Univ. Press, 241p.

- Berner, R. A. et Westrich, J. T., 1985. Bioturbation and the early diagenesis of carbon and sulfur. *Amer. J. Sci.*, 285: 193-206.
- Bernier, B., Pare, D., Brazeau, M., 1989. Natural stress, Nutrient imbalances, and forest decline in southeastern Quebec. *Water, Air, and Soil Pollution*, 48: 239-249.
- Bondietti, E. B., Baes, C. F. et McLaughlin, S. B., 1989. Radial trends in cation ratios in tree rings as indicators of the impact of atmospheric deposition on forests. *Can. J. For. Res.*, 19 : 586-594.
- Bondietti, E. B., Momoshima, N., Shortle, W. C. et Smith, K. T., 1990. A historical perspective on divalent cation trends in red spruce stemwood and the hypothetical relationship to acidic deposition. *Can. J. For. Res.*, 20 : 1850-1858.
- Boutron, C. F., Candelone, J.-P. et Hong, S., 1994. Past and recent changes in the large-scale tropospheric cycles of lead and other heavy metals as documented in Antarctic and Greenland snow and ice: A review. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58:3217-3225.
- Boutron, C. F., Gorlach, U., Candelone, J. P., Boloshov, M. A. et Delmas, R. J., 1991. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and Zinc in Greenland snows since the late 1970s. *Nature*, 353: 153-156.
- Boyle, E. A., Sherrell, R. M. et Bacon, M. P., 1994. Lead variability in the western North Atlantic Ocean and central Greenland ice: Implications for the search for decadal trends in anthropogenic emissions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3227-3238.
- Calvert, S. E., 1976. The mineralogy and geochemistry of nearshore sediments. In *chemical Oceanography* (ed. J. P. Riley and R. Chester), 6: 187-280. Academic press.
- Carignan, R., 1989. Géochimie et géochronologie sédimentaire récente de huit lacs du Témiscamingue. INRS-Eau pour le ministère de l'Environnement du Québec, rapport interne, Envirodoq 890521.
- Carignan, R., 1985. Géochimie et géochronologie sédimentaire récente de quatre lacs des laurentides. INRS-Eau pour le ministère de l'environnement du Québec, rapport interne No PA-85-01.
- Carignan, J. et Gariépy, C., 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as tracer of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4427-4433.
- Carignan, R., Lorrain, S., Lum, K. A., 1994b. A 50-yr record of pollution by nutrients, trace metals, and organic chemicals in the St.-Laurence river. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 51: 1088-1100.
- Carignan, R. et Nriagu, J. O., 1985. Trace metals deposition and mobility in the sediments of two lakes near Sudbury, Ontario. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1753-1764.

Carignan, R., St.-Pierre, S., Gachter, R., 1994a. Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effect of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.*, 39: 468-474.

Carignan, R. et Tessier, A., 1988. The co-diagenesis of sulfur and Iron in acid lake sediments of southern Quebec. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1179-1188.

Carignan, R. et Tessier, A., 1985. Zinc deposition in acid lakes. The role of diffusion. *Science*, 228:1524-1526.

Chow, T. J., Snyder, C. B., Earl, J. L., 1975. Isotopes ratios of lead as pollutant source indicator. In: *Proceedings of the United Nations FAO and International Atomic Energy Association Symposium, Vienna, Austria (IAEA-SM-191/4)*. pp. 95-108.

Chow, T. J. et Earl, J. L., 1972. Lead isotopes in north american coals. *Science*, 176: 510-511.

Chow, T. J. et Earl, J. L., 1970. Lead aerosols in the atmosphere : Increasing concentrations. *Science*, 169: 577-580.

Cline, J. D., 1969. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 14: 454-458.

Cooper, D. C. et Morse, J.W., 1998. Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1076-1078.

Cosman, R. N. W., De Lange, G. J., Das, H. A., Van Der Weijden, C. H., 1989. Mobilization of radiocaesium in pore water of lake sediments. *Nature*, 339: 367-369.

Crecelius, E. A. et Piper, D. Z., 1973. Particulate lead contamination recorded in sedimentary cores from Lake Michigan, Seattle, *Environ. Sci. Technol.*, 7 : 1053-1055.

Crusius, J. et Anderson, R. F., 1995. Sediment focusing in six small lakes inferred from radionuclide profiles. *J. Paleolimnol.*, 13: 143-155.

Cutter, G. A., 1991. Selenium biogeochemistry in reservoirs, vol. 1. Time series and mass balance results. Electric Power Res. Instit., Project 2020-1, Final Rep. EPRI EN-7281.

Cutter, B. E. et Guyette, R. P., 1993. Anatomical, Chemical, and Ecological Factors Affecting Tree Species Choice in Dendrochemistry Studies. *J. Environ. Qual.*, 22 : 611-619.

D'Arcy, P., 1993. Relations entre les propriétés du bassin versant, la morphométrie du lac et la qualité des eaux. Mémoire de maîtrise, Université du Québec, INRS-Eau. 102 p.

Davis, A. O., Galloway, J. N. et Nordstrom, D. K., 1982. Lake acidification: its effects on lead in the sediments of two Adirondak lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 163-167.

Davis, J. M. et Svendsgaard, D. J., 1987. Lead and child development. *Nature*, 329: 297-300.

Davis, R. B., Hess, C. T., Norton, S. A., Hanson, D. W., Hoahland, K. D., Anderson, D. S., 1984. ^{137}Cs and ^{210}Pb dating of sediments from soft-water lakes in New England (U.S.A.) and Scandinavia, a failure of ^{137}Cs dating. *Chem. Geol.*, 44: 151-185.

Doe, B. R. et Stacey, J. S., 1974. The application of lead isotopes to the problem of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. *Econ. Geol.*, 69: 757-776.

Duchesne, L. et Ouimet, R., 1996. Estimation préliminaire des charges critiques en dépôts atmosphériques de N et S pour les forêts du Québec. Rapport interne No 410, MRNQ, Direction de la recherche forestière.

Dyrssen, D., 1986. Stagnant sulfidic basin waters. *Sci. Total Environ.*, 58: 167-173.

Edgington, D. N. et Robbins, J. A., 1976. Records of lead deposition in lake Michigan sediments since 1800. *Environ. Sci. Technol.*, 10: 266-274.

Evans, D. W., Albert, J. J., Clark, R. A., 1983. Reversible ion exchange fixation of cesium-137 leading to mobilization from reservoir sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 1041-1049.

Evans, R. D. et Dillon, P. J., 1982. Historical changes in anthropogenic lead fallout in southern Ontario, Canada. *Hydrobiologi*, 91: 131-137.

Evans, R. D. et Rigler, F. H., 1985. Long distance transport of anthropogenic lead as measured by lake sediments. *Water Air Soil pollut.*, 24 : 141-151.

Evans, H. E., Smith, P. J. et Dillon, P. J., 1983. Anthropogenic zinc and cadmium burdens in sediments of selected southern Ontario lakes. *Can. J. Fish. Sci.*, 40: 570-579.

Farmer, J. G., Eades, L. J., Mackenzie, A. B., Kirika, A., Bailey-Watts, T. E., 1996. Stable isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 A.D. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 3080-3083.

Farmer, J.G., 1978b. Lead concentration profiles in lead-210 dated Lake Ontario sediments cores, *Sci. Total Environ.*, 10 : 117-127.

Faure, G., 1986. Principles of isotopes geology. John Wiley and Sons, 589p

Fergusson, J. E., 1990. The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press.

Fisher, J. B., Lick, W.J., McCall, P.L. et Robbins, J.A., 1980. Vertical mixing of lake sediments by tubificid oligochaetes. *J. Geophys. Res.*, 85: 3997-4006.

Forget, E. et Zayed, J., 1995. Tree-ring analysis for monitoring pollution by metals. In *Tree rings as indicators of ecosystem health*. CRC Press, 7 : 157-176.

Frevert, T., 1987. Heavy metals in lake Kinneret (Israel). II. Hydrogen sulfide dependent precipitation of copper cadmium, lead and zinc. *Arch. Hydrobiol.*, 109: 1-24.

Friberg, L., Elinder, C. G., Kjellstrom, T. et Norberg, G. F. eds.. 1985/86. *Cadmium and Health: A Toxicological and Epidemiological Appraisal*, Vols. 1 and 2. CRC Press.

Gaillard, J.-F., Jeandel, G., Michard, G., Nicolas, E. et Renard, D., 1986. Interstitial water chemistry of Villefranche Bay sediments: Trace metal diagenesis. *Mar. Chem.*, 18: 233-247.

Galloway, J. N. et Likens, G. E., 1979. Atmospheric enhancement of metal deposition in Adirondack Lake sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 24: 427-433.

Gassana, N., Sarrazin, G. et Evrard, 1994. The distribution of Ni and Co in a eutrophic lake : An application of a square-wave voltametry method. *Chem. Geol.*, 118:221-233.

Gélinas, Y., Lucotte, M., Schmit, J.-P., 2000. History of the atmospheric deposition of major and trace elements in the industrialized St. Lawrence Valley, Quebec, Canada. *Atmosph. Environ.*, 34 : 1797-1810.

Gobeil, C., Johnson, W. K., Macdonald, R. W. et Wong, C. S., 1995. Sources and burden of lead in St. Lawrence estuary sediments: isotopic evidence. *Environ. Sci. Technol.*, 28:193-201.

Gobeil, C. et Silverberg, N., 1989. Early diagenesis of lead in Laurentian Through sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 53: 1889-1895.

Goldberg, E. D., Hogje, V. F., Griffin, J. J., Koide, M., Edgington, D. N., 1981. Impact of fossil fuel combustion on the sediments of Lake Michigan. *Environ. Sci. Technol.*, 15 : 466-471.

Graney, J. R., Halliday, A. N., Keeler, G. J., Nriagu, J. O., Robbins, J. A. et Norton, S. A., 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1715-1728.

Guyette, R. P., Cutter, B. E. et Henderson, G. S., 1991. Long-term correlations between mining activity and levels of lead and cadmium in tree-rings of eastern red-cedar. *J. Environ. Qual.*, 20 : 146-150.

Hagemeyer, J. et Schäfer, H., 1995. Seasonal variations in concentrations and radial distribution patterns of Cd, Pb and Zn in stem wood of beech trees (*Fagus sylvatica* L.). *The Science of the Total Environment*, 166 : 77-87.

Hagemeyer, J. et Weinand, T., 1996. Radial distribution of Pb in stems of young Norway spruce tree grown in Pb-contaminated soil. *Tree Physiology*, 16 : 591-594.

Hall, P., 1994. Acid Rain National Early Warning System (ARNEWS) Annual report-1994. Canadian Forestry Service, Science and Sustainable Development Directorate, draft report.

Hamelin, B., Grousset, P. E., Biscaye, P. E. et Prospero, J. M., 1989. Lead isotopes in trade wind aerosols at Barbados : The influence of European emission over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 94c: 16,243-16,250.

Hamelin, B., Grousset, F. et Sholkovitz, E. R., 1990. Pb isotopes in surficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54: 37-47.

Hamelin, B., Ferrand, J. L., Alleman, L., Nicolas, E. et Véron, A., 1997. Isotopic evidences of pollutant lead transport from North America to the subtropical North Atlantic gyre. *Geochim, Cosmochim. Acta.* 61: 4423-4428.

Hamilton-Taylor, J. et Davidson, W., 1995. Redox-driven cycling of trace elements in lakes. *Lake II*, Lerman, A.//Gat, J. R.//Imboden, D. ed. Springer-Verlag.

Hamilton-Taylor, J., Davidson, W., Morfett, K., 1996. The biogeochemical cycling of Zn, Cu, Fe, Mn and dissolved organic C in a seasonally anoxic lake. *Limnol. Oceanogr.*, 41: 408-418.

Hamilton-Taylor, J., Kelly, M., Kershaw, P., Lambert, C. E., 1993. Radionuclide aquatic pathways. In: Warner FE, Harrison, RM (eds) *Radioecology after Chernobyl*. Wiley, New York, p. 177-274.

Heit, M., Tan, Y., Klusek, C. et Burke, J. C., 1981. Anthropogenic trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbon levels in sediment cores from two lakes in the Adirondack acid lake region, *Water, Air, Soil, Pollut.*, 15 :441-164.

Hesslein, R. H., Broecker, W.S., Schindler, D. W., 1980. Fates of metal radiotracers added to a whole lake : Sediment-water interactions. *Can. J. Fish. Aquatic. Sci.*, 37 :378-386.

Houle, D., Duchesne, L., Moore, J.-D., LaFlèche, M.R. et Ouimet, R., 2002. Soil and tree-ring chemistry response to liming in a sugar maple stand. *J. Environ. Qual.*, 31: 1993-2000.

Houle, D., Paquin, R., Camiré, C., Ouimet, R. et Duchesne, L., 1997. Response of the Lake Clair Watershed (Duchesnay, Quebec) to changes in precipitation chemistry (1988-1994). *Can. J. of For. Res.*, 27: 1813-1821.

Huerta-Diaz, M. A. et Morse, J.W., 1990. A quantitative method for determination of trace metal concentration in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.*, 29: 119-144.

Huerta-Diaz, M. A., Tessier, A., Carignan, R., 1998. Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Appl. Geochem.*, 13: 213-233.

Iskandar, I. K. et Keeney, D. R., 1974. Concentration of heavy metals in sediment cores from selected Wisconsin lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 8:165-170

Jacobs, L., Emerson, S. et Skei, J., 1985. Partitioning and transport of metals across the O₂/H₂S interface in a permanently anoxic basin: Framvaren Fjord, Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1433-1444.

Johnson, A. H., Friedland, A. J., Miller, E. K., Siccama, T. G., 1994. Acid rain and soils of the Adirondacks. III. rates of soils acidification in a montane spruce-fir forest at Whiteface Mountain, New York. *Can. J. For. Res.*, 24: 663-669.

Kahl, J. S. et Norton, S. A., 1983. Metal input and mobilization in two acid-stressed lake watersheds in Maine. Completion Report, Project A-053-ME, Land and Water Resources Center, University of Maine at Orono, 70p.

Kelly, C. A., Rudd, J. W. M., Cook, R. B. et Schindler, D. W., 1982. The potential importance of bacterial processes in regulating rate of acidification. *Limnol. Oceanogr.*, 25: 868-882.

Kelly, C. A. et Rudd, J. M. W., 1984. Epilimnetic sulfate reduction and its relationship to lake acidification. *Biogeochemistry*, 1: 63-77.

Koides, M., Soutar, A. et Goldberg, E. D., 1972. Marine geochronology with Pb-210. *Earth Planet. Sci. Letters*, 14: 442-446.

Krauskopf, K. B., 1956. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9:1-32.

Laflamme, D., Gosselin, G. et Laflamme, J.-G., 1990. Effets des polluants atmosphériques sur le lessivage des cations basiques dans une érablière à bouleau jaune et une sapinière à épinette rouge sur le bassin du lac Clair. In Camiré, C., p. 127-137.

LaFlèche, M. R., 1997. Monitoring des stress environnementaux en milieu forestier : application de la méthode dendrogéochimique à l'étude du bassin du lac Clair, Station de Duchesnay (Québec). Ministère des Ressources Naturelles du Québec, 20 pages.

- LaFlèche, M. R. et Camiré, G., 1996. Geochemistry and provenance of metasedimentary rocks from the Archean Golden Pond sequence (Casa Berardi mining district, Abitibi subprovince). *Can. J. Earth Sci.*, 33: 676-690.
- Lead, J. R., Wilkinson, K. J., Starchev, K., Canonica, S. et Buffle, J., 2000. Determination of diffusion coefficient of humic substances by fluorescence correlation spectroscopy: role of solution conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1365-1369.
- Leblanc, D. C., 1992. Spatial and temporal variation in the prevalence of growth decline in red spruce populations of the north-eastern United States. *Can. J. For. Res.*, 22: 1351-1363
- Lewis, T.E., 1995. Dendrochemistry in regional ecosystem health assessments : the forest health monitoring experience. In *Tree ring as indicators of ecosystem health*, T. E. (ed.), CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo, p. 1-15.
- Li, Y.-H. et Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 703-714.
- Lord, C. J. III, 1982. A selective and precise method for pyrite determination in sedimentary materials. *J. of Sed. Petrol.*, 52: 664-666.
- Lum, K. R. et Gammon, K. L., 1985. Geochemical availability of some trace and major elements in surficial sediments of the Detroit River and western Lake Erie. *J. Great Lakes Res.*, 11: 328-338.
- Matisoff, G., 1995. Effect of bioturbation on solute and particle transport in sediments. In: *Metal Contaminated Aquatic Sediments*. H. E. Allen Ed. Ann. Arbor Press, p. 201-272.
- McLaughlin, S.B., Downing, D. J., Blasing, T. J., Cook, E. R., Adams, H. S., 1987. An analysis of climate and competition as contributors to decline of red spruce in high elevation Appalachian forest of the eastern United States. *Ecologia*, 72: 487-501.
- McLaughlin, D., 1996. A decade of forest health monitoring in Canada: Evidence of air pollution effects. Ontario Ministry of Environment and Energy, p. 1-52
- McKee, J. D., Wilson, T. P., Long, D. T., Owen, R. M., 1989a. Geochemical partitioning of Pb, Zn, Cu, Fe and Mn across the sediment-water interface in large lakes. *J. Great Lakes Res.*, 15: 46-58.
- McKee, J. D., Wilson, T. P., Long, D. T., Owen, R. M., 1989b. Pore water profiles and early diagenesis of Mn, Cu, and Pb in sediments from large lakes. *J. Great Lakes Res.*, 15: 68-83.
- Monna, F., Lancelot, J. R., Croudace, I., Cundy, A., Lewis, J. T., 1997. Pb isotopic signature of urban air in France and United Kingdom: Implications on Pb pollution sources. *Env. Sci. Technol.*, 31: 2277-2286.

Morfett, K., Davidson, W., Hamilton-Taylor, 1988. Trace metal dynamics in a seasonally anoxic lake. *Environ. Geol. Water Sci.*, 11: 107-114.

Morse, J. W. et Arakaki, T., 1993. Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 3635-3640.

Morse, J. W. et Luther III, G. W., 1999. Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63: 3373-3378.

Murozumi, M., Chow, T. J. et Patterson, C. C., 1969. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 1247-1294.

Needelman, H. L., 1984. The hazard to health of lead exposure at low dose. In *Changing Metal Cycles and Human Health* (ed. J. O. Nriagu), p. 311-322. Springer-Verlag.

Norton, S.A. et Kahl, J. S., 1991. Progress in understanding the chemical stratigraphy of metals in lake sediments in relation to acidic precipitation. *Hydrobiologia*, 214: 77-88.

Norton, S. A. et Kahl, J. S., 1987. A comparison of lake sediments and ombrotrophic peat deposits as long-term monitors of atmospheric pollution. In: T. P. Boyle [ed] *New approaches to Monitoring Aquatic Ecosystems*. ASTM STP 940, p. 40-57.

Norton, S. A., Williams, J. S., Hanson, D. W. et Galloway, J. N., 1981b. Changing pH and metal levels in streams and lakes in the eastern United States caused by acidic precipitation. In : *Restoration of lakes and inland waters*, E.P.A. Rep. 440/5-81-010 : 446-452.

Nriagu, J. O. et Pacyna, J. M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333:134-139.

Nriagu, J. O., Wong, H. K. T. et Coker, R. D., 1982. Deposition and chemistry of pollutant metals in lakes around the smelters at Sudbury, Ontario. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 551-560.

Nriagu, J. O., Kemp, A. L. W., Wong, H. K. T. et Harper, N., 1979. Sedimentary record of heavy metal pollution in Lake Erie. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 43: 247-258.

Occhietti, S., Chartier, M., Hilaire-Marcel, C., Cournoyer, M., Cumbaa, L. et Harrington, R., 2001. Paléoenvironnements de la mer de Champlain dans la région de Québec, entre 11 300 et 9750 BP : le site de Saint-Nicolas. *Géographie physique et Quaternaire*, 55: 23-46.

Oldfield, F. et Appleby, P. G., 1984. Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments. In: Haworth, E. Y., and Lund, J. W. G., (ed.), *Lake sediments and environmental history*. University of Minnesota Press, Minneapolis, Minn., p. 93-124.

OME, 1982. Studies of lakes and watershed near Sudbury, Ontario: Final limnological report. Report SES 009/82. Ontario Ministry of the Environment, Water Resources Branch, Rexdale, Ont.

Ouellet, M. et Jones, H. G., 1983a. Historical changes in acid precipitation and heavy metals deposition originating from fossil fuels combustion in eastern north America as revealed by lake sediment geochemistry. *Water Sci. Technol.*, 15:115-130.

Ouellet, M. et Jones, H. G., 1983b. Paleoclimatological evidence for the long-range transport of acidic pollutants and heavy metals into the province of Quebec, eastern Canada. *Can. J. Earth Sci.*, 20: 23-36.

Ouimet, R. et Camiré, C., 1995. Foliar deficiencies of sugar maple stands associates with soil cation imbalances in the Quebec Appalachians. *Can. J. Soil Sci.*, 75: 169-175.

Pacyna, J. M., 1986. Atmospheric trace elements from natural and anthropogenic sources. In *Toxic metals in the Atmosphere* (ed. J. O. Nriagu and C. I. Davidson), p. 33-52.

Patterson, C., 1980. An alternative perspective-Lead pollution in the human environment :origin, extent and significance. In : *Lead in the Human Environment*. National Academy of Sciences, Washinton, D.C., p. 265-349.

Patterson, C. C., 1972. Sliver stocks and losses in ancient and medieval times. *Econ. Hist. Rev.* 2nd series 25: 205-235.

Polissar, A. V., Hopke, P. K., Poirot, R. L., 2001. Atmospheric aerosol over Vermont : chemical composition and sources. *Environ. Sci. technol.*, 35: 4604-4621.

Rasmussen, P. E., 1984. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environ. Sci. Technol.*, 28 : 2233-2241.

Renberg, I., Wik Persson, M., Emteryd, O., 1994. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. *Nature*, 368: 323-326.

Richard, P. J. H., Larouche, A. C. et Morasse, N., 2000. 18 siècles d'histoire de la végétation dans le bassin versant du lac Clair, Forêt de Duchesnay (Québec). Ministère des Ressources naturelles du Québec, 24 pages.

Ridgway, I. M. et Price, N. B., 1987. Geochemical associations and post-depositional mobility of heavy metals in costal sediments: Lock Etive, Scotland. *Mar. Chem.*, 21:229-248.

Ritson, P. I., Esser, B. K., Niemeyer, S., Flegel, A. R., 1994. Lead isotopic determination of historical sources of lead to Lake Erie, North America. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3297-3305.

Robbins, J. A. et Herche, L. R., 1993. Models and uncertainty in ^{210}Pb dating of sediments. *Veh. Internat. Verein. Limnol.*, 25: 217-222.

Robbins, J. A., Krezoski, J. R. et Mozley, S. C., 1977. Radio-activity in the sediments of the Great Lakes: post-depositional redistribution by deposit feeding organisms. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36: 325-333.

Robbins, J. A. et Edgington, D. H., 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 285-304.

Rogel, J. P., 1981. *Un paradis de la pollution*. Quebec Science, 275 p.

Rosenthal, Y., Lam, P., Boyle, E. A., Thompson, J., 1995. Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and uncertainty in ^{210}Pb dating of sediments. *Planet. Sci. Lett.*, 132: 99-111.

Rosman, K. J. R., Chilsom, W., Boutron, C. F., Candelone, J. P. et Hong, S., 1994. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3265-3269.

Rosman, K. J. R., Chilsom, W., Boutron, C. F., Candelone, J. P. et Gorlach, U., 1993. Isotopic evidences for the sources of lead in Greenland snows since the late 1960s. *Nature*, 362: 333-335.

Santé Canada, 1996. *Votre santé et vous: le plomb et la santé humaine*, p. 1-5.

Santschi, P., Hohener, P., Benoit, G., Buchholtz-ten Brink, M., 1990. Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem.*, 30: 269-315.

Santschi, P. H., Nyffeler, U. P., Anderson, R. F., Schiff, S. L., O'Hara, P., Hesselein, R. H., 1986. Response of radioactive trace metals to acid-base titrations in controlled experimental ecosystems: evaluation of transport parameters for application to whole-lake radiotracer experiments. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 43: 60-77.

Schindler, D. W., Wagemann, R. B., Cook, T., Ruzsyczynski, T. et Prokopowicz, J. 1980. Experimental acidification of lake 223, Experimental Lakes Area: background data and the first three years of acidification. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 37: 342-354.

Schweingruber, F. H., 1987. *Tree rings : Basics and application of dendrochronology*. Kluwer Academic, Dordrecht, Holland.

Settle, D. M. et Patterson, C. C., 1982. Magnitudes and sources precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific at Enewetak. *J. Geophys. Res.*, 87: 8857-8869.

Settle, D. M. et Patterson, C. C., 1980. Lead in Albacore : Guide to lead pollution in Americans. *Science*, 207: 1167-1176.

- Shen, C. T. et Boyle, E. A., 1987. Lead in corals: reconstruction of historical fluxes to the surface ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 82: 289-304.
- Shirahata, H., Elias, R. W., Patterson, C. C., 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic lead in sediments of remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 149-162.
- Shortle, W. C. et Bondiotti, E. A., 1992. Timing, magnitude, and impact of acidic deposition on sensitive forest sites. *Water Air Soil Pollut.*, 61 : 253-267.
- Simonetti, A., Gariépy, C. et Carignan, J., 2000. Pb and Sr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada.: Inferences on the sources and deposition budget of atmospheric heavy metals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64:5-20.
- Spezzano, P., Hilton, J., Lishman, J. P., Carrick, T. R., 1993. The variability of Chernobyl Cs retention in the water column of lakes in the English Lake District, two years and four years after deposition. *J. Environ. Radioactivity*, 19: 213-232.
- Stumm, W. et Morgan, J. J., 1996. *Aquatic Chemistry*. Wiley.
- Sturges, W. T. et Barrie, L. A., 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracer of US and Canadian emissions. *Nature*, 329: 144-146.
- Sun, S. S. et Mc Donough, W. F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts : implications for mantle composition and processes. In: *Magmatism in the Ocean Basins*, edited by, A. D. Saunders and M. J. Nory. *Geol. Soc. Sp. Publ.*, 42: 313-345.
- Szefer, P., Glasby, G. P., Pempkowiak, J., Kaliszan, R., 1995. Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the southern Baltica Sea of Poland. *Chem. Geol.*, 120: 111-126.
- Tessier, A., Carignan, R., Belzile, N., 1994. Processes occurring at the sediment-water interface: Emphasis on trace elements. In: J. Buffle, R. De Vitre [Eds] *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems*. Wiley, p. 139-175.
- Trüby, P., 1995. Distribution patterns of heavy metals in forest trees on contaminated sites in Germany. *Angw. Bot.*, 69 : 135-139.
- Véron, A., Church, T. M., Flegal, A. R., Patterson, C. C. et Erel, Y., 1993. Response of lead cycling in the surface Sargasso Sea to changes in tropospheric input. *J. Geophys. Res.*, 98: 18,269-18,276.
- Von Gunten, H. R., Sturm, M. et Moser, R. N., 1997. 200-year record of metals in lake sediments and natural background concentrations. *Eviron. Sci. Technol.*, 31: 2193-2197.
- Wiersma, J. H. et Lee, G. F., 1971. Selenium in lake sediment-analytical procedure and preliminary results, *Environ. Sci. Technol.*, 5:1203-1206.

Wong, K. T., Nriagu, J. O. et Coker, R. D., 1984. Atmospheric input of heavy metals chronicled in lake sediments of the Algonquin Provincial Park, Ontario, Canada. *Chem. Geol.*, 44 :187-201.

Zaggia, L. et Zonta, R., 1997. Metal-sulfide formation in the contaminated anoxic sludge of the Venice canals. *Appl. Geochem.*, 12: 527-536.

PARTIE II

PUBLICATIONS



CHAPITRE 2

Sources and Evolution of Pb in dated sediments from Lake Clair, Québec (Canada): Establishing a Stable Pb Record.

To be submitted to:

Journal of Environmental Quality

OMER S. NDZANGOU^a, MARC R.-LAFLÈCHE^{a,*} AND DANIEL HOULE^b

^aUniversité du Québec, INRS-Eau-Terre-Environnement, 880 chemin Ste-Foy, bur. 840,
C.P. 7500, Québec (Québec), Canada G1V 4C7.

^bDirection de la recherche forestière, Forêt Québec, min. des Ressources naturelles du
Québec, 2700 rue Einstein, Sainte-Foy, Québec, Canada, G1P 3W8

Résumé du Chapitre 2

Nous avons effectué l'analyse des concentrations et des isotopes stables du Pb dans des sédiments datés du lac Clair (Québec) dans le but de déterminer les sources historiques du Pb apporté au lac. Les correspondances observées entre le pic de Pb solide et les données de la littérature concernant le retrait progressif de l'essence au Pb (pic vers 1975) suggèrent que le registre sédimentaire est peu perturbé par des processus secondaires de mélange tel que la bioturbation. Les comparaisons entre les flux diffusifs et les flux d'accumulation du Pb total révèlent que la mobilité diagénétique du Pb dans les sédiments analysés est très faible (< 3%). Par conséquent, l'essentiel des variations observées sur les profils géochimiques et isotopiques de Pb reflètent l'évolution de la contamination du lac et de son bassin versant par des retombées atmosphériques. Apparues, en quantités mesurables à la fin du 19^e siècle, les concentrations en Pb anthropique augmentent progressivement jusqu'en 1975. Un enrichissement maximal de 35 fois le bruit de fond naturel est observé dans les sédiments déposés en 1975. Cette période correspond également à celle où, on enregistre le flux anthropique le plus élevé (~ 3 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$). Entre 1872 et 1894, la source anthropique de Pb est plus radiogénique et reflète probablement le développement de petits villages et de l'agriculture dans la vallée du St.-Laurent. La majorité du Pb accumulé entre 1894 et 1937 proviendrait de la combustion de charbons. De 1937 à 1975, les compositions isotopiques du Pb deviennent moins radiogéniques même si, les concentrations en Pb élémentaire sont à leur maximum (623 ppm). Ce changement de composition isotopique reflète l'introduction des additifs d'alkyles de Pb dans les carburants utilisés aux États-Unis et au Canada. Entre 1967 et 1996, 30 à 63% du Pb anthropique accumulé dans les sédiments du lac Clair était d'origine américaine.

Mots clés : géochimie; lac; sédiment; datation; bioturbation; plomb; isotope

Abstract

Measurements of Pb concentrations and stable Pb isotopic compositions have been carried out in dated sediments from lake Clair (Québec) to assess the historical sources of lead to the lake. Agreements observed between calculated dates and known discernible events in North America involving stable Pb suggest that mixing processes such as bioturbation do not affect strongly the sedimentary record of Pb contamination in the deep part of the lake. When compared to the accumulation rate of Pb, diagenetic remobilization of Pb is insignificant (< 3%). In as much, Pb sedimentary record reflects the evolution of atmospheric Pb deposition. Geochemical and isotopic analysis of the studied sediments show a complex Pb record reflecting progressive contamination of the lake and the watershed by different anthropogenic atmospheric sources. Starting at the beginning of the 19th century, lead content of the sediments increased until 1975. The maximum Pb enrichment factor of 35 times (relative to the natural background) was found in sediments deposited in 1975. At this time, excess Pb flux was also maximal with a value of about $3 \mu\text{g cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$. Between 1872 and 1894, the source of anthropogenic Pb was highly radiogenic possibly reflecting deforestation and agricultural developments in the St. Lawrence Valley. Between 1894 and 1937, widespread use of industrial and domestic charcoals may explain the isotopic composition of Pb accumulated in the sediments. From 1937 to 1975, Pb isotopic compositions became less radiogenic even if elemental Pb abundances reach extremely high values (623 ppm). This isotopic shift reflects increased use of alkylated lead in gasoline. For sediments accumulated between 1967 and 1996, we have calculated the relative contribution of anthropogenic U.S. and Canadian atmospheric Pb. Depending in value used for American end-member, U.S. contribution in anthropogenic Pb accumulated in Lake Clair sediments amounted between 30 and 63%.

Keywords: geochemistry; lake; sediment; datation; bioturbation; lead; isotope

1. Introduction

Since the beginning of the industrial era in North America, large amount of Pb and other heavy metals have been released to the atmosphere from activities such as metal refining, incineration of refuse and coal, wood, and alkyl-leaded petrol combustion (e.g. Patterson and Settle, 1987; Sturges and Barrie, 1987; Nriagu and Pacyna, 1988; Carignan and Gariépy, 1995). Following early evidences from ice cores (Murozumi et al., 1969), anthropogenic release of Pb in the atmosphere has become increasingly well documented. For instance, records of Pb addition to the environment are well preserved in coral from the Atlantic and Pacific Oceans (e.g. Shen and Boyle, 1987), in snow and ice of polar and alpine regions (e.g. Murozumi et al., 1969; Boutron et al., 1991; Rosman et al., 1994) and in estuary and marine sediments (e.g. Shirahata et al., 1980; Véron et al., 1987; Hamelin et al., 1990; Graney et al., 1995; Gobeil et al., 1995).

Lake sediments are also an important sink for anthropogenic trace metals and therefore, in areas remote from deforestation and agricultural activities, they should record the history of metals deposition from atmospheric sources. This interpretation is supported by the fact that in undisturbed sediments, trace metal concentrations usually increase from the deep pre-anthropogenic core sediments towards the water-sediment interface (e.g. Nriagu et al., 1982; Evans et al., 1983; Gobeil et al., 1995). However, the historic interpretation of such profiles can be complicated by other processes occurring simultaneously in the watershed or in the lake itself.

For example, increasing erosion of the catchment due to deforestation or forest fires could increase the accumulation rates of inorganic and organic sediments and cause the exportation of large amounts of trace metals to the lake (e.g. Martin et al., 2000). In addition, various processes such as diagenesis, bioturbation and bioirrigation could have a strong influence in the shape of trace metal profiles in sediments. For example, diffusion of metals across the water-sediment interface can create sub-surface peaks in sedimentary trace metals profiles, which do not reflect variations in metal accumulation from atmospheric sources. After their deposition in sediments, trace metals can be mobilized and relocalized in the sediment column or may diffuse to the water column (e.g. Gobeil

and Silverberg, 1989; Rosenthal et al., 1995). Furthermore, mixing processes due to the borrowing and feeding activities of benthic organisms can homogenize metal concentrations in the mixing zone (e.g. Matisoff, 1995). All these processes may invalidate the historical reconstitution of heavy metals accumulation. However, when these secondary processes can be well constrained, historical reconstitution of atmospheric metals accumulation can give valuable informations on the sources and relative contributions of diffuse contaminations.

Although it is well known that Pb elemental concentrations have increased in North american and European lake sediments over the last 150 years, the processes responsible for such contamination are still subject of debate. Lead (Pb) is an effective tracer of metal cycling in the atmosphere, because of both the very strong anthropogenic signal and the possibility of using the stable Pb isotopes as source indicators. While Pb elemental concentration measurements in its own may provide useful informations about potential enrichments of this element, identification of the sources of such contamination will often be ambiguous. However, measurement of Pb isotope ratios can complement those of Pb concentration in the study of atmospheric aerosols transport, as well as in the identification of atmospheric contamination sources (e.g. Settle and Patterson, 1982; Sturges and Barrie, 1987; Carignan and Gariépy, 1995). This method is based on the differences in isotopic abundance existing between different groups of materials such as local bedrocks, gasoline additives and other industrial emissions.

Lead has four stable isotopes: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb and ^{208}Pb . The last three are radiogenic and are produced by the radioactive decay of ^{238}U , ^{235}U and ^{232}Th respectively. The ^{204}Pb isotope is non-radiogenic. The various Pb ores used for industrial supply (Precambrian vs Phanerozoïc), in particular for gasoline additives, as well as the different upper crustal materials from which natural Pb is eroded, have different isotopic compositions due to the radioactive decay of U and Th (e.g. Hamelin et al., 1990). Most Pb ores have isotopic ratios measurably less than the natural lead present in soil or in soil related components, because the accumulation of radiogenic Pb from U and Th radioactive decay stops when lead is separated from U and Th during the formation of Pb

sulphides, such as galena which is the most common source of Pb in ore bodies. On the other hand, accumulation of radiogenic Pb continues in crustal rocks from which soils are derived (e.g. Doe and Stacey, 1974; Shirahata et al., 1980; Monna et al., 1997).

Because of the very small differences in mass ratios between the different Pb isotopes, industrial activities and natural physico-chemical processes do not fractionate the different Pb isotope ratios (e.g. Ault et al., 1970). The isotopic composition of Pb in environmental materials is thus dependent on the ore bodies and other natural geological sources from which it was derived. In the atmospheric environment, Pb isotopic ratios in aerosols and rain reflect the mixing of local, natural Pb with anthropogenic inputs. Mixing processes can be quantified if each source of Pb has a distinctive isotopic composition (e.g. Shirahata et al., 1980; Sturges et Barrie, 1987; Hamelin et al., 1990; Erel and Patterson, 1994; Carignan and Gariépy, 1995; Graney et al., 1995; Monna et al., 1997, 2000). In North America, measured Pb isotopes ratios (e.g. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) are largely controlled by the isotopic composition of the ores from which Pb additives for gasoline are produced (e.g. Shirahata et al., 1980; Sturges and Barrie, 1987; Carignan and Gariépy, 1995; Graney et al., 1995).

In this study, we use elemental Pb concentrations and Pb isotope ratios as well as calculated ^{210}Pb and ^{137}Cs model ages (i) to reconstruct the historical accumulation of atmospheric Pb in Lake Clair sediments (Québec, Canada) since the beginning of the industrial era, (ii) to quantify the maximum Pb enrichment relative to natural background value and (iii) to trace the principal sources of anthropogenic Pb and assess their relative historical contributions.

2. Site description

Located in the Duchesnay Forest Park, Lake Clair Watershed (LCW) is situated 50 km northwest of Québec City (Fig. 1). It has been used as an experimental monitoring station during the last two decades. During the last 15 years, several long-term projects have been initiated, but most current research is focused on improving knowledge of the impacts of atmospheric pollutants and climatic changes on the forest ecosystem (e.g.

Laflamme et al., 1990; Houle et al., 1997).

Lake Clair (46°57'N, 71°40'W) is a small oligotrophic headwater lake with a surface area of 0.35 km². The LCW covers an area of 2.26 km² and the forest stand is dominated by deciduous trees (83%) including sugar maple, yellow birch and American beech and by conifers (17%) which mainly consists of red spruce, balsam fir and cedar. Basement rock is made of Precambrian felsic gneiss and granites of the Canadian Shield, which is in-filled in places by Quaternary glacial tills of variable thickness. From 1974 to 1989, the mean annual air temperature at the site was 3.4°C and the average precipitation was 1300 mm (Houle et al., 1997). This lake has a low organic productivity (chlorophyll a: 1.67 ± 0.92 µg/l; total phosphorus: 4.24 ± 0.23 µg/l; D'Arcy and Carignan, 1997) and dissolved organic carbon content (DOC: 1.85 ± 0.13 mg/l). The pH of lake water has a mean value of 6.5 ± 0.35 . During summer stratification (July to August), epilimnion depth is estimated to be around 6 meters. The lack of tributaries implies that sediments are principally derived from local and to a lesser extent from atmospheric sources. For instance, fine autochthonous organic particles (phyto and zooplankton) are produced from the lake itself via photosynthesis and allochthonous particles from forest debris (pollens, spores, leaf fragments) or from erosion of the surrounding forest soils. According to palynological and paleolimnological studies, Lake Clair watershed has remained forested during the last 18 centuries (Richard et al., 2000), although locally, selective tree cutting occurred around 1945. No significant forest fires have been reported in the watershed (Houle, pers. comm.).

3. Methodology

3.1 Sediment core, porewater and settling particles

A sediment core (50.25 cm length) was taken in 1996 from the deepest part (26 m water depth) of lake Clair. The core was collected by divers by carefully inserting a Plexiglas tube (9.5 cm internal diameter) into the lake sediments. Coring and sampling equipments were cleaned with nitric acid solution (Aristar 20%) and rinsed with ultrapure

Milli-Q™ water (>18 MΩ cm) to avoid trace metals contamination. Within 2 h, the sediment core was extruded and sectioned at 0.5 cm intervals from the sediment surface to 10 cm depth (excepted one sample at 4.38 cm, Table 1). From 10 to 20 cm depth, sediment core was sliced at 1 cm intervals and at 2 cm intervals for the remaining core. The samples were freeze-dried, grounded with an agate mortar and pestle and placed in a dessicator for subsequent analysis. In all, 46 sub samples were prepared from the sediment core. After sediment homogenization, each sub sample was divided into two parts for isotopic and chemical analyses.

Two peepers comprising two columns (10 cells of 4 ml each) were deployed in lake Clair sediments for two weeks to collect sediment porewater and overlying water. The samplers were prepared and conditioned following the method of Carignan et al. (1994a).

In October 1999, three sediment traps (1 m length and 12 cm diameter) have been deployed in the water column at 15 m depth to collect settling particles. The traps were recovered after two weeks and particles were collected by decantation and filtration.

3.2 Radio-isotopic analysis

Lead (^{210}Pb) and caesium (^{137}Cs) isotope activities were counted by gamma ray spectroscopy incorporating the Compton effect correction to determine the stratigraphic ages of the sediments (Appleby and Oldfield, 1978). Counting effectiveness was measured by labelling dry sediment samples of variable densities with standards solutions (Amersham) of mixed nuclides (QCY.48), ^{210}Pb (RBZ.44) and ^{226}Ra (RAY.44). Because of the short half-lives of these two radioisotopes (22.3 years for ^{210}Pb and 30 years for ^{137}Cs) only the top 9.5 cm of sediments was accurately dated.

3.3 Total metal analysis

All chemical preparations were performed in a class 100 laminar hood. Milli-Q™ water (18 > MΩ cm) and ultrapure acids (Seastar™) were used during all chemical manipulations. A 200 mg aliquot of each sediment or settling particle sample was digested in closed Teflon bombs (Savilex™) using a mixture of ultrapure and

concentrated HF/HNO₃/HCl acids. After cap removal and addition of HClO₄, the solution was evaporated to complete dryness. After subsequent dissolution of the dry residue in pure nitric acid, the final solutions were made up in 5% HNO₃ (50 ml). Al, Fe and S concentrations were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES; Perkin Elmer Optima 3000). Total Pb and Se concentrations were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; VG Turbo Plasma Quad PQ²⁺). Certified reference materials (Mess-2 and PACS-2: National Research Council of Canada) were regularly submitted to the same digestion procedure as the Lake Clair sediments. Analytical precision was generally better than 1% for the major elements. The detection limit was 6 µg/l for Pb and Se and the reproducibility was better than 10% of the certified values. Concentrations in blanks were always found to be negligible compared to samples.

3.4 Lead isotopes analysis

Lead (Pb) separation was achieved by anion exchange chromatography using the method described by Bacon et al. (1996). The columns (0.8 × 4 cm) were packed with Bio-Rad AG1-X8 resin (200 - 400 mesh) in the chloride form. Briefly, 20 ml of previous solutions of each sample were evaporated to dryness in order to remove any traces of HNO₃. Then, the dry residues were dissolved in 5 ml of HBr (1 M) and loaded manually in the columns. After washing the columns with 10 ml of HCl (2 M), Pb was eluted in 10 ml of HCl (6 M). The collected fraction was evaporated to dryness and the final solutions made up in 5% HNO₃ (5 ml).

3.5 Measurements of stable lead isotopic ratios

Measurements of Pb isotopic ratios were carried out by ICP-MS (VG Turbo-plasma Quad PQ²⁺). This instrument has a good sensitivity and produces a count rate of approximately 5.10⁵ cps/ppb for Pb. NIST 981 Pb-reference standard was used to monitor accuracy. Prior to being introduced into the mass spectrometer, the solutions were diluted with 5% HNO₃ to concentrations ranging from 25 to 100 ppb. Data were taken in the

scanning mode (for masses m/z between 200 and 210). Natural Tl isotopic ratio was used as an internal standard for calculation of the mass bias correction (e.g. Ketterer et al., 1991). All isotopic ratios used in this study were determined with a precision of $2\sigma < 1\%$. Analytical blanks were run to determine possible contamination from reagents and other sources. In ICP-MS measurements, the only notable interference is the ^{204}Hg isobaric overlap on ^{204}Pb . In order to correct this effect, we have monitored the ^{201}Hg and subtracted corresponding ^{204}Hg (e.g. Monna et al., 1997).

4. Results

4.1 Age of the accumulated sediments

Figure 2a shows the plot of total ^{137}Cs activity vs. depth. The plot of unsupported ^{210}Pb vs. cumulative mass of sediment (m_c) is shown in Fig. 2b. The cumulative masses were plotted instead of core depth in order to eliminate the errors that may arise due to sediment compaction. Total ^{210}Pb activity decreases progressively from 7.4 Bq/g at a depth of 0.25 cm below the sediment water interface (SWI) to values close to those supported by ^{226}Ra at depth below 9.5 cm. Some breaks are present in the $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ profile (uns stand for unsupported ^{210}Pb). These changes may result from bioturbation processes or may indicate changes in sediment accumulation rate. In this study, to establish the ^{210}Pb chronology, we first used the constant rate of supply (CRS) model (e.g. Oldfield and Appleby, 1984; Robbins and Herche, 1993). The sediment accumulation rates thus obtained varied between 1 and 8 $\text{mg cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$. Such a large variation is very unlikely for the Lac Clair, which has remained forested and relatively undisturbed during the last 150 years. Accordingly, we determined the sediment accumulation rate by using the constant flux constant sedimentation (CFCS) model (Oldfield and Appleby, 1984; Robbins and Herche, 1993). With such model, when the $\ln ^{210}\text{Pb}_{\text{uns}}$ activity is plotted against the cumulative dry mass, resulting ^{210}Pb profile should be linear. The sediment accumulation rate (R) can then be determined from the mean slope of the profile using a least-squares fit procedure. Because Fig. 2b shows anomalous changes between 5 and 8 cm depth, this layer was omitted in plotting the best fit. Therefore, a single value of sediment accumulation rate ($R = 5.09 \text{ mg cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$) was obtained. Sediment accumulation

dates were obtained by dividing the cumulative mass (g cm^{-2}) by R ($\text{g cm}^{-2} \text{ an}^{-1}$) at mid-depth of a sediment interval. Figure 2c shows calculated years of sediment accumulation vs. depth. Accordingly, these ages range from 1872 to 1996, which is the year of sediment sampling.

Calculated dates using the ^{210}Pb CFCS model do not agree with known discernible events in North America involving ^{137}Cs . For example, initial ^{137}Cs input in the atmosphere is about 1953 and maximum fallout from nuclear weapons testing is in 1963 (e.g. Davis et al., 1984; Anderson et al., 1987). In the Lake Clair sediments, the ^{137}Cs peak is shallower and activity of this radionuclide occurred deeper than predicted by the ^{210}Pb model (Fig. 2a and c). The occurrence of ^{137}Cs at much greater depth (~ 9.5 cm) than expected (about 3.75 cm) is an indication of post-depositional diagenetic mobility (e.g. Spezzano et al., 1993; Crusius and Anderson, 1995; Hamilton-Taylor et Davisson, 1995; Baskaran and Naidu, 1995). The shift of ^{137}Cs peak to a shallower depth (about 2.25 cm; Fig. 2a) than expected from ^{210}Pb chronology (at 3.25 cm) has been also observed in many lakes including those from the Canadian Shield (e.g. Davis et al., 1984; Anderson et al., 1987). It has been attributed to the removal of ^{137}Cs by littoral sediments and because Cs has a low affinity for settling particles. Winnowing of fine littoral sediments and their transport to deeper parts of lakes could provide a supply of ^{137}Cs to the deeper site after 1963 (e.g. Anderson et al., 1987).

Elemental Pb can also be used as a stratigraphic marker to corroborate calculated ^{210}Pb dates. In North America, anthropogenic Pb has been emitted to the atmosphere mainly by combustion of coal and leaded gasoline and by smelting activities (e.g. Edginton and Robbins, 1976; Shirahata et al., 1980; Nriagu, 1990; Graney et al., 1995). Although the occurrence of historical Pb events have not been as precisely dated as those of ^{137}Cs , lead concentration profiles in North American lake sediments are often characterized by a well defined peak attributed to the phasing out of leaded gasoline in the 1970s. In USA and Canada, suggested dates for the occurrence of this event vary between 1973 and 1975 (e.g. Ouellet and Jones, 1983; Nriagu, 1990; Graney et al., 1995; Blais et al., 1998; G elinas et al., 2000). Figure 3 shows a peak in elemental Pb at 2.25 cm

depth, which corresponds to 1975 according to the CFCS age model. The consistent decrease in Pb concentration observed thereafter is also in agreement with the documented decrease in Pb emissions. The above agreements suggest that, even if bioturbation may be present in the studied sediments, its effects are not important in the deep part of the lake since the history of Pb accumulation is fairly well preserved.

Diagenetic mobilization of Pb within the sediment porewater may lead to significant post depositional redistribution of solid Pb within the sediment column. Applying Fick's law of diffusion to the concentration gradients of dissolved Pb in the interstitial water of sediments, we can calculate the diffusive fluxes of Pb:

$$J_D^{Pb} = -\phi D_s d[Pb] / dx \quad (1)$$

Where ϕ is the average porosity (0,95) in the sediment; D_s is the effective diffusion coefficient of Pb assumed to be equal to $\phi^2 D$ for high porosity sediments where D is the molecular diffusion coefficient of Pb in water at 4°C ($5.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; Li and Gregory, 1974); $d[Pb]/dx$ is the concentration gradient ($\mu\text{g cm}^{-4}$). Contribution of co-diffusion of other ions on D is often small and was neglected. Comparison, at a given sediment depth, of J_D^{Pb} with the total flux of Pb, which is the product of sediment accumulation rate and the total Pb concentration ($J_T^{Pb} = \{Pb\}_T \cdot R$) indicate that Pb redistribution in the solid phase is negligible (< 3%). Calculated J_D^{Pb} value of $0.051 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ was found at the water-sediment interface (WSI) and shows that molecular diffusion only account for 2.5% of the present-day accumulation rate of Pb ($2.03 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). The above comparison of fluxes demonstrates that Pb remobilization from the solid phases and its redistribution within the sediment column may be considered as negligible. Therefore, in the studied sediments, Pb sedimentary record principally reflects the history of Pb accumulation within the watershed.

4.2 Sediment lead concentrations and isotopic ratios

The Pb contents and isotopic ratios in the studied sediments are relatively constant between 20 and 9.5 cm depth below the WSI and more variable upward (Fig. 3 and table 1). Lead concentrations increase progressively from a relatively constant background value (~18.3 ppm) below 9.5 cm depth to a maximum value of 623 ppm at 2.25 cm. After this maximum peak, the Pb content decreases upward to about 399 ppm near the sediment- water interface.

The Pb isotopic ratios are relatively stable below 9.5 cm ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$: 1.195 ± 0.005 ; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 18.38 ± 0.05) and increase to more radiogenic values until 8 cm depth. Thereafter, between 8 and 2.25 cm, they decline to less radiogenic values and from 2.25 cm to the WSI, the isotopic ratios shift toward more radiogenic compositions (Fig.3). Sediments near the WSI display isotopic ratios similar to those measured in settling particles collected in sediment traps (Fig. 3) as well as in the upper Ae and Bhf1 soil horizons from LCW (see chapter 3).

The constancy of Pb isotopic ratios and elemental concentrations below 9.5 cm most probably represent the natural Pb background and thus the chemical signature of pre-anthropogenic sediments. This isotopic signature is nearly similar to those of the lower BC and C soil horizons from LCW (see chapter 3). It is noteworthy that elemental and isotopic compositions in the pre-anthropogenic section are similar to those reported for the mean composition of the upper continental crust (Pb ~ 20 ppm and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.21$; Taylor and McLennan, 1995). The important enrichment in Pb concentrations, in the upper section of sediment core (between 9.5 cm and the WSI), is accompanied by significant changes in Pb isotope ratios. This strong correlation implied the introduction of anthropogenic Pb in the sedimentary basin (e.g. Shirahata et al., 1980; Hamelin et al., 1990; Ritson et al., 1994; Graney et al., 1995; Monna et al., 2000). Diagenetic remobilization of Pb, on the other hand, cannot explain such isotopic profiles. Contrary to light stable isotope ratios (e.g. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), diagenetic chemical processes cannot fractionate heavy isotope ratios such as those of Pb (e.g. Ault et al., 1970; Farmer et al., 1996).

Anthropogenic contamination in the Lake Clair sediments can also be demonstrated using appropriate elemental ratios such as Pb/Al (e.g. Schettler and Romer, 1998). Normalizing Pb abundances to a more conservative element such as Al, which is normally derived from natural geological sources in the watershed (e.g. silicated minerals), permitted the estimation of anthropogenic Pb enrichment relative to natural background values. Accordingly, sediments located below 9.5 cm of the WSI have a mean Pb/Al ratio (ppm / %) of 3.8 (Fig. 3), close to the value of 2.5 estimated for the mean upper continental crust (e.g. Schettler and Romer, 1998). This ratio increases upward to a mean value of about 91 (between 0 and 9.5 cm), which is much higher than the mean pre-anthropogenic value of 3.8. For recent sediments (between 0 and 9.5 cm), this suggests anthropogenic Pb enrichment factor ($\{\text{Pb/Al}\}_{\text{sediment}} / \{\text{Pb/Al}\}_{\text{pre-anthropogenic background}}$) reaching a maximum value of 35 at 2.5 cm below the WSI. This value is similar to the enrichment factor of 34, which can be estimated by dividing the maximum Pb abundance (623 ppm at 2.25 cm below the WSI) by the average Pb background (18.3 ppm).

The lack of tributaries or industrial / agricultural activities in the LCW implies that the anthropogenic Pb component comes essentially from the atmosphere. According to the ^{210}Pb chronology of the sediments, anthropogenic Pb-signatures in Lake Clair sediments can be detected from 1872. This age agrees well with the appearance of *Ambrosia* and other cultivated plants pollens in Lake Clair sediments (Richard et al., 2000). Since Lake Clair watershed has remained forested, the appearance of these pollens is believed to be associated with settlement, and development of small villages (e.g. Ste-Catherine-de-Fossambault, 1824; St-Raymond-de-Portneuf, 1830 and Shannon, 1850) along the St. Lawrence Valley; several kilometers around the Duchesnay park (Richard et al., 2000). These pollens were transported via the atmosphere and accumulated in Lake Clair sediments. Consequently, this section of the sediment core can be used as a marker horizon indicating the start of anthropogenic perturbation of the sediment record.

If the hypothesis of atmospheric Pb contamination is correct, the isotopic signature of the anthropogenic Pb, added to the sediments, can be obtained by subtracting the

natural (background) component from the total signature. In the following equation, we used the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio as an example (e.g. Shirahata et al., 1980; Ng and Patterson, 1982; Graney et al., 1995):

$$(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_x^a = [(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_x \{\text{Pb}\}_x] - [(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_b \{\text{Pb}\}_b] / [\{\text{Pb}\}_x - \{\text{Pb}\}_b] \quad (2)$$

Where $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_x^a$ is the isotopic composition of the anthropogenic component at depth x , $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_x$ and $\{\text{Pb}\}_x$ are respectively Pb isotopic composition and concentration at any depth interval x , $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_b$ and $\{\text{Pb}\}_b$ are background (pre-anthropogenic) values. The background values are taken as the average values of sediments accumulated before 1872 (< 9.5 cm). Calculated values for the anthropogenic Pb component are presented in Table 1. Calculated anthropogenic component, rather than the total leached, is the value needed in order to constrain Pb sources more accurately (e.g. Shirahata et al., 1980; Ng and Patterson, 1982; Graney et al., 1995).

4.3 Flux of Pb in the sediment core

The fluxes of atmospheric (anthropogenic) Pb can be assessed as follows:

$$F_x^{\text{Pb}} = \{\text{Pb}\}_x^a \cdot R \quad (3)$$

Where F_x^{Pb} is the flux of atmospheric Pb at any depth interval x ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$), R is the sediment accumulation rate ($\text{g cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$) and $\{\text{Pb}\}_x^a$ is the anthropogenic contribution ($\mu\text{g g}^{-1}$) to the concentration of Pb at depth x . To minimize the effects of variations in Pb background values on these calculations, the anthropogenic contribution ($\{\text{Pb}_x^a\}$) was estimated as follows (e.g. Norton and Kahl, 1991):

$$\{\text{Pb}\}_x^a = [\{\text{Pb}\}_x - (\{\text{Pb}\}_b \cdot \{\text{Al}\}_x / \{\text{Al}\}_b)] \quad (4)$$

Where $\{\text{Pb}\}_x$ and $\{\text{Al}\}_x$ are respectively Pb and Al concentrations at any depth interval x , $\{\text{Pb}\}_b$ and $\{\text{Al}\}_b$ are Pb and Al background values. In this formulation, the

natural (geologic) component of total Pb is assumed to be contributed in constant proportion to Al. Results are plotted with corresponding excess $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios against sediment ages in Figure 4. Calculated anthropogenic fluxes ($0.1\text{-}3\ \mu\text{g cm}^{-2}\ \text{yr}^{-1}$) fall within the range of those reported for other North American lakes (e.g. Norton and Kahl, 1991).

5. Discussion

5.1 Sources of anthropogenic Pb in Lake Clair sediments

Figure 5, modified from Graney et al. (1995), shows the estimations of Pb emissions to the atmosphere from wood and coal burning, ore production and consumption of gasoline for the entire United States as a function of time. From 1850 to 1880, the predominant anthropogenic source of lead emitted to the atmosphere was the burning of wood, from 1880 to 1930, there were approximately equal contributions from coal and ore smelting. After 1930, the combustion of leaded gasoline became the predominant source of Pb emissions to the atmosphere.

Distinct changes in isotopic ratios accompany changes in elemental Pb concentrations in Lake Clair sediments. For example, slight increases in Pb concentrations and major departures in Pb isotopic compositions occurred between 1872 and 1894 (between 9.5 and 8 cm). These elemental and isotopic variations are followed by further increases in Pb concentrations and shifts in isotopic ratios between 1894 and 1937 (between 8 and 5 cm) and by major increases in Pb concentrations and changes in isotopic ratios after 1937 (above 5 cm depth) (Fig. 4). It is noteworthy that changes in the anthropogenic component of Pb in Lake Clair sediments follow fairly well the addition of Pb to the atmosphere predicted in Fig. 5.

The most logical way to explain the Pb isotope characteristics of the anthropogenic component in sediments accumulated between 1872 and 1894 are processes resulting from deforestation in the regions located along the St. Lawrence Valley. During this period, timbering played an important role in the local economies and major forest fires

probably occurred in many areas of the Valley. In Lake Clair sediments, this interpretation is sustained by the appearance of *Ambrosia* pollen and charcoal derived from wood burning (Richard et al., 2000). The importance of wood burning processes at that time is supported by the selenium (Se) profile in studied sediments, which shows enrichment. Such observations are consistent with wood burning (Fig. 3; e.g. Wiersma and Lee, 1971; Cutter, 1991). On the other hand, it is more difficult to assess whether changes in Pb concentrations and isotopic ratios in sediments reflect burning of biomass or increased wind erosion due to land denudation and agricultural activities in the St. Lawrence Valley.

From 1894 to 1937, lead isotopic ratios probably reflect widespread and increasing combustion of coal for industrial and domestic uses. In the Lake Clair sediments, supporting evidences for increasing coal utilization include the presence of charcoal fragments (from coal burning) as well as systematic enrichment in Se concentrations. However, since Pb concentrations show an important increase during this period compared to Se ($Pb_{\text{enrichment}} / Se_{\text{enrichment}} \sim 10$), an additional source of Pb is needed. The production and consumption of Pb ore by the industry (e.g. metal mining, smelting and finishing) is a likely source for this additional source of anthropogenic lead.

From 1937 to 1975, the anthropogenic component Pb isotopic ratios became less radiogenic (e.g. lowering of the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio; Fig. 3). The least radiogenic values are observed at the time where Pb concentrations reach their maximum value (in sediments accumulated in 1975). Such variations have already been reported approximately at the same period in other North American sediments. They have been interpreted as evidence of ore smelting and increased use of alkylated Pb in gasoline (ex. Shirahata et al., 1980; Hamelin et al., 1990; Graney et al., 1995). After 1975, the isotopic ratios shift toward more radiogenic values simultaneously with a decrease in Pb concentrations. This is attributed to the phasing out of leaded gasoline in the U.S. in the middle 1970 and the beginning of the Canadian legislation prohibiting the use of Pb in gasoline (Santé Canada, 1996; Gélinas et al., 2000). In Canada, the phasing out of leaded gasoline has been completed in 1990 (Santé Canada, 1996). It is noteworthy that even after 6 years of

complete removal of alkylated Pb in U.S. and Canadian gasolines, Pb isotopic signatures of recent sediments remain less radiogenic than pre-anthropogenic sediments. This anthropogenic signature likely reflects continued emissions of industrial Pb.

5.2 Identifying contributions of different anthropogenic sources

In this study, we have related the increase in anthropogenic Pb since 1937, to the mixing of industrial Pb from ore smelting and alkylated Pb from gasoline. When two sources of Pb have distinct isotope signatures, the relative contribution of each one can be estimated using simple mixing considerations (e.g. Shirahata et al., 1980; Sturges et Barrie, 1987; Hamelin et al., 1990; Erel and Patterson, 1994; Carignan and Gariépy, 1995; Graney et al., 1995; Monna et al., 1997, 2000).

In Canada, until June 1985, Pb additives have been produced exclusively by the Canadian divisions of the Dupont and Ethyl corporations (Sturges and Barrie, 1987). Dupont corporation obtained Pb ores from New Brunswick mines, and Ethyl corporation from British Columbia mines (with $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ not higher more than 1.16). For the same period, less than 1% of Pb used as additive in Canadian gasoline was imported (Sturges and Barrie, 1987). Isotopic ratios of lead used by the Canadian industry (e.g. metallurgical smelters) are characterized by lower values. For example, atmospheric emissions of Pb from the Noranda Cu-smelter have a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of about 0.92 (Franklin et al., 1983). However, because Noranda is located many hundreds of kilometers from the studied region, such contribution is negligible in Lake Clair sediments.

In a study of atmospheric particulate matter compositions in Canada, Sturges and Barrie (1987) concluded that the United States of America and Canada emit anthropogenic Pb that is mostly derived from distinct geological sources (e.g. U.S.: Pb from Mississippi Valley Type ore deposits; Can.: Pb from Pb-Zn ore deposits in British Columbia). Consequently, in U.S.A. and Canada industrial Pb has different isotopic compositions. Moreover, they estimated that between 24 and 43% of atmospheric Pb

aerosols measured in Canada originated from the United States of America (depending on the prevailing wind trajectories). More recently, Carignan and Gariépy (1995) used the isotopic composition of epiphytic lichens sampled between 1990 and 1994 to trace the sources of atmospheric Pb emissions in southern Québec. These authors concluded that recent Pb accumulated in the St. Lawrence Valley is mainly (around 60%) derived from U.S. sources.

Between 1967 and 1996, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in Lake Clair sediments vary between 1.17 and 1.18. Similarly, Pb isotopic ratios of settling particles (collected in sediment traps in 1999) yield similar isotopic composition ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.17$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18$). These values are consistent with the mixing of Canadian (1.15-1.16) and American (1.19-1.23) aerosols (Fig. 6). Considering the numerous indications suggesting that great amount of Pb, accumulated in the St. Lawrence Valley, is derived from US sources and that anthropogenic Pb from both countries have distinct isotopic signatures (e.g. Sturges and Barrie, 1987; Carignan and Gariépy, 1995), the relative contribution of U.S. and Canadian atmospheric Pb in lake Clair sediments can be estimated using the binary mixing of Canadian and American end-members. If F_{Can} and F_{Am} are respectively the fractions of the Canadian and American Pb types responsible for the anthropogenic Pb isotopic composition, then the following algebraic mass balance constraints may apply:

$$F_{\text{Can}} + F_{\text{Am}} = 1 \quad (4)$$

$$(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Can}} \cdot F_{\text{Can}} + (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Am}} \cdot F_{\text{Am}} = (^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Anthropogenic}} \quad (5)$$

In equation (5), $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Can}}$ and $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Am}}$ are respectively the isotopic signatures of the Canadian and American end-members, and $(^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb})_{\text{Anthropogenic}}$ is the isotopic signature of anthropogenic Pb derived from equation (2).

For the Canadian aerosols end-member, we have used the value of 1.15 reported by Carignan and Gariépy (1995). On the other hand, the isotopic composition of atmospheric

Pb from the United States is more variable and changed between 1967 and the present (e.g. Chow et al., 1975; Shirahata et al., 1980; Véron et al., 1992, 1993; Rosman et al., 1994). For instance, the atmospheric $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ was 1.15 before 1967, but increased to 1.20 by 1974 and further increased to 1.21-1.23 by 1977 (e.g. Shirahata et al., 1980). The more radiogenic signature of the U.S. aerosols is mainly due to the use of Pb coming from sulfide ore extracted from Mississippi Valley mineral deposits ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1.28-1.33$; e.g. Shirahata et al., 1980). Since the mid-1967, this radiogenic Pb has been used in gasoline additives. The phasing out of leaded gasoline in the U.S.A. resulted in changes in Pb isotopic signatures of atmospheric aerosols. For example, the average U.S. anthropogenic Pb component varied in $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ from 1.21-1.23 in the mid-1980s to 1.19-1.20 after 1988 (e.g. Véron et al., 1992, 1993; Rosman et al., 1994). Therefore, for the estimation of historical U.S. contribution in Pb accumulation in lake Clair sediments, we have used different isotopic values for U.S. aerosols.

Before 1967, we cannot discriminate between Canadian and American sources of Pb since both countries produced anthropogenic Pb with similar $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ isotopic values (~ 1.15). Depending on selected value for the American end-member, our calculations suggest that from 1967 to 1996, between 30 to 63% of the anthropogenic Pb accumulated in lake Clair sediments comes from U.S. sources. These estimations fall in the range of proportions previously estimated by Sturges and Barrie (1987) and Carignan and Gariépy (1995) for American Pb contributions in Canadian aerosols. These observations confirm the suggestion of Ouellet and Jones (1983) that the Mid-west Great Lakes region is a major source of atmospheric Pb along the St. Lawrence Valley in southern Québec. Such signatures reflect the importance of cyclonic disturbances that move north-eastward along the St. Lawrence Valley in summer just as well in winter (e.g. Proulx et al., 1987; Ouellet and Jones, 1983; Carignan and Gariépy, 1995). These disturbances are submitted to orographic phenomena when they encounter some of the higher topographic features of the Canadian Precambrian Shield, giving rise to elevated precipitations (e.g. Ouellet and Jones, 1983; Carignan et Gariépy, 1995).

6. Concluding remarks

Geochemical and isotopic analyses of the Lake Clair sediments show a complex Pb record reflecting progressive contamination of the watershed by different atmospheric sources. Starting at the beginning of the 19th century, Pb content of the sediments increased until 1975 and decreased thereafter. The maximum Pb enrichment factor of 35 times relative to the natural background was found in 1975. At this time, the excess Pb flux was also maximal with a value of about $3 \mu\text{g cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$. Between 1872 and 1894, the source of anthropogenic Pb was highly radiogenic possibly reflecting deforestation and agricultural developments in the St. Lawrence Valley. Between 1894 and 1937, widespread and increasing combustion of coal for industrial and domestic uses may explain the isotopic composition of Pb accumulated in the sediments. From 1937 to 1975, the Pb isotopic compositions became less radiogenic even if elemental Pb abundances reach extremely high values (623 ppm). This isotopic shift principally reflects increased use of alkylated Pb in gasoline. For sediments accumulated between 1967 and 1996, we have calculated the relative contribution of anthropogenic U.S. and Canadian atmospheric Pb. Our calculations suggest that during this period, 30 to 63% of the accumulated anthropogenic Pb comes from the U.S..

Acknowledgements

We thank Stéphane Lorrain (Environnement illimité Inc.) and René Rodrigue (INRS-Eau) for their help during sampling of the sediment core and installation of dialyse cells in the Lake Clair. Special thanks are given to the Ministère des Ressources naturelles du Québec (MRNQ) for access to the Lake Clair experimental station. O.S.N acknowledges financial support by a Gabon Government doctoral fellowship. MRL acknowledges financial support from the Fond de la Recherche Forestière (MRNQ) and from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (grant OGP 0138413). Gratitude is also given to I. Bélanger and R. Gosselin and to C. De Blois for their generous help in analyzing the samples in ICP-AES and ICP-MS.

References

- Anderson, R. F., Schiff, S. L., Hesslein, R. H., 1987. Determining sediment accumulation and mixing rates using ^{210}Pb , ^{137}Cs and other traces: problems due to postdepositional mobility or coring artifacts. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 44 (suppl. 1): 231-250.
- Appleby, P. G., and Oldfield, F., 1978. The calculation of ^{210}Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ^{210}Pb to the sediment. *Catena*, 5: 1-8.
- Ault, W., Senechal, R. G., and Erlebach, W. E., 1970. Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, 4: 305-313.
- Bacon, J. R., Jones, K. C., McGrath, S. P., Johnson, A. E., 1996. Isotopic character of lead deposited from the atmosphere at a grassland site in the United Kingdom since 1860. *Environ. Sci. Technol.* 30: 2511-2518.
- Baskaran, M., and Naidu, A. S., 1995. ^{210}Pb -derived chronology and fluxes of ^{210}Pb and ^{137}Cs isotopes into continental shelf sediments, East Chukchi Sea, Alaskan Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59: 4435-4448.
- Blais, J. M., France, R. L., Kimpe, L. E., Cornett, R. J., 1998. Climate changes in northwestern Ontario have had a greater effect on erosion and sediment accumulation than logging and fire: Evidence from ^{210}Pb chronology in lake sediments. *Biogeochem.*, 42: 235-252.
- Boutron, C. F., Gorchach, U., Candelone, J. P., Boloshov, M. A., and Delmas, R. J., 1991. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and Zinc in Greenland snows since the late 1970s. *Nature*, 353: 153-156.
- Carignan, J., and Gariépy, C., 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as tracer of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4427-4433.
- Carignan, R., St.-Pierre, S., Gachter, R., 1994a. Use of diffusion samplers in oligotrophic lake sediments: Effect of free oxygen in sampler material. *Limnol. Oceanogr.*, 39: 468-474.
- Chow, T. J., Snyder, C. B., Earl, J. L., 1975. Isotopes ratios of lead as pollutant source indicator. In: *Proceedings of the United Nations FAO and International Atomic Energy Association Symposium, Vienna, Austria (IAEA-SM-191/4)*. pp. 95-108.
- Crusius, J., Anderson, R. F., 1995. Sediment focusing in six small lakes inferred from radionuclide profiles. *J. Paleolimnol.*, 13: 143-155.
- Cutter, G. A., 1991. Selenium biogeochemistry in reservoirs, vol. 1. Time series and mass balance results. Electric Power Res. Instit., Project 2020-1, Final Rep. EPRI EN-7281.
- D'Arcy, P. and Carignan, R., 1997. Influence of catchment topography on water chemistry in southeastern Québec Shield lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 54: 2215-2227.

- D'Arcy, P., 1993. Relations entre les propriétés du bassin versant, la morphométrie du lac et la qualité des eaux. Mémoire de maîtrise, Université du Québec, INRS-Eau. 102 p.
- Davis, R. B., Hess, C. T., Norton, S. A., Hanson, D. W., Hoahland, K. D., Anderson, D. S., 1984. ^{137}Cs and ^{210}Pb dating of sediments from soft-water lakes in New England (U.S.A.) and Scandinavia, a failure of ^{137}Cs dating. *Chem. Geol.*, 44: 151-185.
- Doe, B. R., and Stacey, J. S., 1974. The application of lead isotopes to the problem of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. *Econ. Geol.*, 69: 757-776.
- Edgington, D. N., Robbins, J. A., 1976. Records of lead deposition in lake Michigan sediments since 1800. *Environ. Sci. Technol.*, 10: 266-274.
- Erel, Y., Patterson, C. C., 1994. Leakage of industrial lead into the hydrocycle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3289-3296.
- Evans, H. E., Smith, P. J., and Dillon, P. J., 1983. Anthropogenic zinc and cadmium burdens in sediments of selected southern Ontario lakes. *Can. J. Fish. Sci.*, 40: 570-579.
- Erel, Y., Patterson, C. C., 1994. Leakage of industrial lead into the hydrocycle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3289-3296.
- Farmer, J. G., Eades, L. J., Mackenzie, A. B., Kirika, A., Bailey-Watts, T. E., 1996. Stable isotope record of lead pollution in Loch Lomond sediments since 1630 A.D. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 3080-3083.
- Franklin, J. M., Roscoe, S. M., Loveridge, W. D. and Sangster, D. F., 1983. Lead isotope studies in Southern and Superior provinces: *Geol. Surv. Canada Pap.* 351.
- Gélinas, Y., Lucotte, M., Schmit, J.-P., 2000. History of the atmospheric deposition of major and trace elements in the industrialized St. Lawrence Valley, Québec, Canada. *Atmosph. Environ.*, 34 : 1797-1810.
- Gobeil, C. and Silverberg, N., 1989. Early diagenesis of lead in Laurentian Through sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 1889-1895.
- Gobeil, C., Johnson, W. K., Macdonald, R. W., and Wong, C. S., 1995. Sources and burden of lead in St. Lawrence estuary sediments: isotopic evidence. *Environ. Sci. Technol.*, 28:193-201.
- Graney, J. R., Halliday, A. N., Keeler, G. J., Nriagu, J. O., Robbins, J. A., and Norton, S. A., 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1715-1728.
- Hamelin, B., Grousset, F., and Sholkovitz, E. R., 1990. Pb isotopes in surficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 37-47.
- Hamilton-Taylor, J., and Davison, W., 1995. Redox-driven cycling of trace elements in lakes. In *Physico and chemistry of lakes*, Lerman, A., Imboden, D., and Jad, J. (eds). 2nd ed. Springer, 3160: 217-263

Houle, D., Paquin, R., Camiré, C., Ouimet, R., and Duchesne, L., 1997. Response of the Lake Clair Watershed (Duchesnay, Québec) to changes in precipitation chemistry (1988-1994). *Can. J. of For. Res.*, 27: 1813-1821.

Ketterer, M. E., Peters, M. J., and Tisdale, P. J., 1991. Verification of a correction procedure for measurement of lead isotopes ratios by inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. of Anal. At. Spectrom.*, 6: 439-443.

Laflamme, D., Gosselin, G., and Laflamme, J.-G., 1990. Effets des polluants atmosphériques sur le lessivage des cations basiques dans une érablière à bouleau jaune et une sapinière à épinette rouge sur le bassin du lac Clair. pp. 127-137. In Camiré, C., Hendershot, W., et Lachance, D. (ed.). *Le dépérissement des érablières, causes et solutions possibles*. C. R. B. F., Fac. for. géom., Univ. Laval, Québec.

Li, Y.-H. and Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 703-714.

Matisoff, G., 1995. Effect of bioturbation on solute and particle transport in sediments. In: *Metal Contaminated Aquatic Sediments*. H. E. Allen Ed. Ann. Arbor Press, pp. 201-272.

Martin, C. W., Hornbeck, J. W., Lickens, G. E., Buso, D. C., 2000. Impacts of intensive harvesting on hydrology and nutrient dynamics of northern hardwood forests. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 57: 19-29.

Monna, F., Clauer, N., Toulkeridis, T., Lancelot, J. R., 2000. Influence of anthropogenic activity on lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. *Appl. Geochim.*, 15: 1291-1305.

Monna, F., Lancelot, J. R., Croudace, I., Cundy, A., Lewis, J. T., 1997. Pb isotopic signature of urban air in France and United Kingdom: Implications on Pb pollution sources. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2277-2286.

Murozumi, M., Chow, T. J. and Patterson, C. C., 1969. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 1247-1294.

Ndzangou, S. O., LaFlèche, M.-R., and Houle, D., 2000. *Géochimie des sédiments du lac Clair, Forêt de Duchesnay (Québec)*. Ministère des Ressources Naturelles du Québec, rapport interne. 30 pages.

Ng, A., Patterson, C. C., 1982. Changes of lead and barium with time in California off-shore basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 2307-2321.

Norton, S.A. et Kahl, J. S., 1991. Progress in understanding the chemical stratigraphy of metals in lake sediments in relation to acidic precipitation. *Hydrobiologia*, 214: 77-88.

Nriagu, J. O., 1990. The rise and fall of leaded gasoline. *Sci. Total Environ.*, 92: 13-28.

Nriagu, J. O., and Pacyna, J. M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333:134-139.

Nriagu, J. O., Wong, H. K. T., and Coker, R. D., 1982. Deposition and chemistry of pollutant metals in lakes around the smelters at Sudbury, Ontario. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 551-560.

Oldfield, F., Appleby, P. G., 1984. Empirical testing of ^{210}Pb -dating models for lake sediments. In: Haworth, E. Y., and Lund, J. W. G., (ed.), *Lake sediments and environmental history*. University of Minnesota Press, Minneapolis, Minn., pp. 93-124.

Ouellet, M., and Jones, H. G., 1983. Paleoclimatological evidence for the long-range transport of acidic pollutants and heavy metals into the province of Québec, eastern Canada. *Canadian J. Earth Sci.*, 20: 23-36.

Patterson, C. C., and Settle, D. M., 1987. Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote region on a global scale. *Mar. Chem.*, 22: 137-162.

Proulx, H., Jacques, G., Lamothe, A. M., and Litynski, J., 1987. Climatologie du Québec méridional. Ministère de l'Environnement du Québec-Direction de la Météorologie. M. P. 65.

Richard, P. J. H., Larouche, A. C., and Morasse, N., 2000. 18 siècles d'histoire de la végétation dans le bassin versant du lac Clair, Forêt de Duchesnay (Québec). Ministère des Ressources naturelles du Québec. 24 pages.

Ritson, P. I., Esser, B. K., Niemeyer, S., Flegal, A. R., 1994. Lead isotopic determination of historical sources of lead to Lake Erie, North America. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3297-3305.

Robbins, J. A. and Herche, L. R., 1993. Models and uncertainty in ^{210}Pb dating of sediments. *Veh. Internat. Verein. Limnol.*, 25: 217-222.

Rosenthal, Y., Lam, P., Boyle, A., Thompson, J., 1995. Authigenic cadmium enrichments in suboxic sediments: Precipitation and post-depositional mobility. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 132: 99-111.

Rosman, K. J. R., Chilsom, W., Boutron, C. F., Candelone, J. P., and Hong, S., 1994. Isotopic evidence to account for changes in the concentration of lead in Greenland snow between 1960 and 1988. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 3265-3269.

Santé Canada, 1996. *Votre santé et vous: le plomb et la santé humaine*, pages 1-5.

Schettler, G., and Romer, R. L., 1998. Anthropogenic influences on Pb/Al and lead isotope signature in annually layered Holocene Maar lake sediments. *Appl. Geochem.*, 13, No. 6: 787-797.

Settle, D. M., Patterson, C. C., 1982. Magnitudes and sources precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural lead to the North Pacific at Enewetak. *J. Geophys. Res.*, 87: 8857-8869.

Shen, C. T., and Boyle, E. A., 1987. Lead in corals: reconstruction of historical fluxes to the surface ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 82: 289-304.

Shirahata, H., Elias, R. W., Patterson, C. C., 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic lead in sediments of remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 149-162.

Spezzano, P., Hilton, J., Lishman, J. P., Carrick, T. R., 1993. The variability of Chernobyl Cs retention in the water column of lakes in the English Lake District, two years and four years after deposition. *J. Environ. Radioactivity*, 19: 213-232.

Sturges, W. T., and Barrie, L. A., 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracer of US and Canadian emissions. *Nature*, 329: 144-146.

Taylor, S. R., and McLennan, S. M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys* 33, 241-265.

Ullman, W. J. and Aller, R. C., 1982. Diffusion coefficient in near shore marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 552-556.

Véron, A., Church, T. M., Flegal, A. R., Patterson, C. C., and Erel, Y., 1993. Response of lead cycling in the surface Sargasso Sea to changes in tropospheric input. *J. Geophys. Res.*, 98: 18,269-18,276.

Véron, A., Church, T. M., Patterson, C. C., Erel, Y., and Merrill, J. T., 1992. Continental origin and industrial sources of trace metals in the northwest Atlantic troposphere. *J. Atmos. Chem.*, 14: 339-352.

Véron, A., Lambert, C. E., Isley, I., Linet, P., and Grousset, F., 1987. Evidence of recent lead pollution in deep north-east Atlantic sediments. *Nature*, 326: 278-281.

Wiersma, J. H., and Lee, G. F., 1971. Selenium in lake sediment-analytical procedure and preliminary results, *Environ. Sci. Technol.*, 5:1203-1206.

List of tables

Table 1. Measured lead isotope ratios and elemental concentrations in Lake Clair sediments and calculated anthropogenic lead values.

List of figures

Figure 1. Lake Clair bathymetric map showing the sampling site (modified from D'Arcy, 1993). Insert: location of the map area.

Figure 2. Radio-chronological data (^{210}Pb and ^{137}Cs) of the top 9.5 cm of Lake Clair sediments. Error bars are counting error (\pm SE).

Figure 3. Variations of Pb and Se contents, Pb/Al and Pb isotopic ratios in Lake Clair sediments vs. depth and approximative year of sedimentation. The vertical dashed line, (S.P.) shows the isotopic composition of settling particles collected in sediment traps.

Figure 4. Calculated excess Pb flux and corresponding $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios in Lake Clair sediments accumulated since 1872 vs. approximative year of sedimentation.

Figure 5. Calculated temporal emission of lead to the atmosphere from different sources in United States (modified from Graney et al., 1995).

Figure 6. Plot of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ showing the isotopic compositions of Lake Clair sediments accumulated between 1916 and 1996 (calculated anthropogenic component). Values of Canadian aerosols are compiled from Sturges and Barrie (1987) and Carignan and Gariépy (1995), whereas U.S. aerosols data are taken from Véron et al. (1993) and Rosman et al. (1994). The figure also shows the isotopic composition of settling particles collected in sediment traps (white square).

Table 1

Bulk sediment						
Sample	Depth (cm)	Year	Pb (ppm)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
LC-A01	0.25	1992	399.4	18.235	37.801	1.176
LC-A02	0.75	1989	392.8	18.317	38.016	1.182
LC-A03	1.25	1985	509.1	18.122	37.773	1.182
LC-A04	1.75	1981	538.9	18.127	37.801	1.182
LC-A05	2.25	1975	623.1	17.984	37.574	1.172
LC-A06	2.75	1970	561.3	17.966	38.040	1.172
LC-A07	3.25	1963	586.2	18.179	38.327	1.174
LC-A08	3.75	1956	511.4	18.125	37.549	1.175
LC-A09	4.38	1945	450.9	18.224	37.825	1.175
LC-A10	5	1937	410.9	18.009	37.764	1.180
LC-A11	5.5	1930	416.9	18.291	37.945	1.180
LC-A12	6	1923	403.7	18.181	37.544	1.180
LC-A13	6.5	1916	336.3	18.269	37.911	1.176
LC-A14	7	1909	231.4	18.452	37.887	1.178
LC-A15	7.5	1901	161.6	18.634	38.598	1.198
LC-A16	8	1894	89.8	18.685	38.320	1.214
LC-A17	8.5	1887	63.2	18.834	38.536	1.219
LC-A18	9	1880	46.6	18.737	38.061	1.207
LC-A19	9.5	1872	41.9	18.662	38.507	1.201

Natural background values

LC-A20	10	1864	24.2	18.479	37.918	1.200
LC-A21	10.5	1858	23.6	18.423	38.105	1.196
LC-A22	11.25	1848	17.6	18.405	38.426	1.195
LC-A23	12.25	1835	19.5	18.35	38.435	1.189
LC-A24	13.25	1822	29.4	18.34	37.823	1.201
LC-A25	14.25	1809	13.9	18.424	38.426	1.200
LC-A26	15.25	1795	12.5	18.324	38.219	1.200
LC-A27	16.25	1782	16.5	18.342	38.491	1.193
LC-A28	17.25	1769	15.6	18.315	38.387	1.185
LC-A29	18.25	1756	13.5	18.353	38.391	1.193
LC-A30	19.25	1743	14.8	18.438	38.892	1.189

Reference materials

NIST 981	measured	certified
$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0595	0.059
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.9136	0.9146
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.1701	2.1681
AGV2		
$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.0543	0.053
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0.8273	0.8274
$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2.0237	2.0415

Table 1 continued

Calculated anthropogenic lead component

Sample	Depth (cm)	Year	Pb (ppm)	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
LC-A01	0.25	1992	348.2	18.228	37.774	1.175
LC-A02	0.75	1989	337.1	18.314	38.000	1.181
LC-A03	1.25	1985	452.5	18.112	37.752	1.182
LC-A04	1.75	1981	492.7	18.118	37.782	1.181
LC-A05	2.25	1975	586.0	17.972	37.550	1.171
LC-A06	2.75	1970	534.5	17.952	38.030	1.171
LC-A07	3.25	1963	565.7	18.172	38.327	1.173
LC-A08	3.75	1956	511.1	18.115	37.519	1.175
LC-A09	4.38	1945	438.0	18.217	37.803	1.174
LC-A10	5	1937	421.3	17.992	37.737	1.179
LC-A11	5.5	1930	432.0	18.287	37.927	1.179
LC-A12	6	1923	417.8	18.171	37.505	1.179
LC-A13	6.5	1916	335.7	18.263	37.886	1.175
LC-A14	7	1909	234.4	18.458	37.847	1.177
LC-A15	7.5	1901	157.9	18.666	38.639	1.198
LC-A16	8	1894	80.6	18.763	38.321	1.219
LC-A17	8.5	1887	51.0	19.019	38.685	1.229
LC-A18	9	1880	32.1	18.967	37.586	1.214
LC-A19	9.5	1872	25.9	18.880	39.151	1.207

Means background values

10 to 19.25	18.3	18.381	38.319	1.195
-------------	------	--------	--------	-------

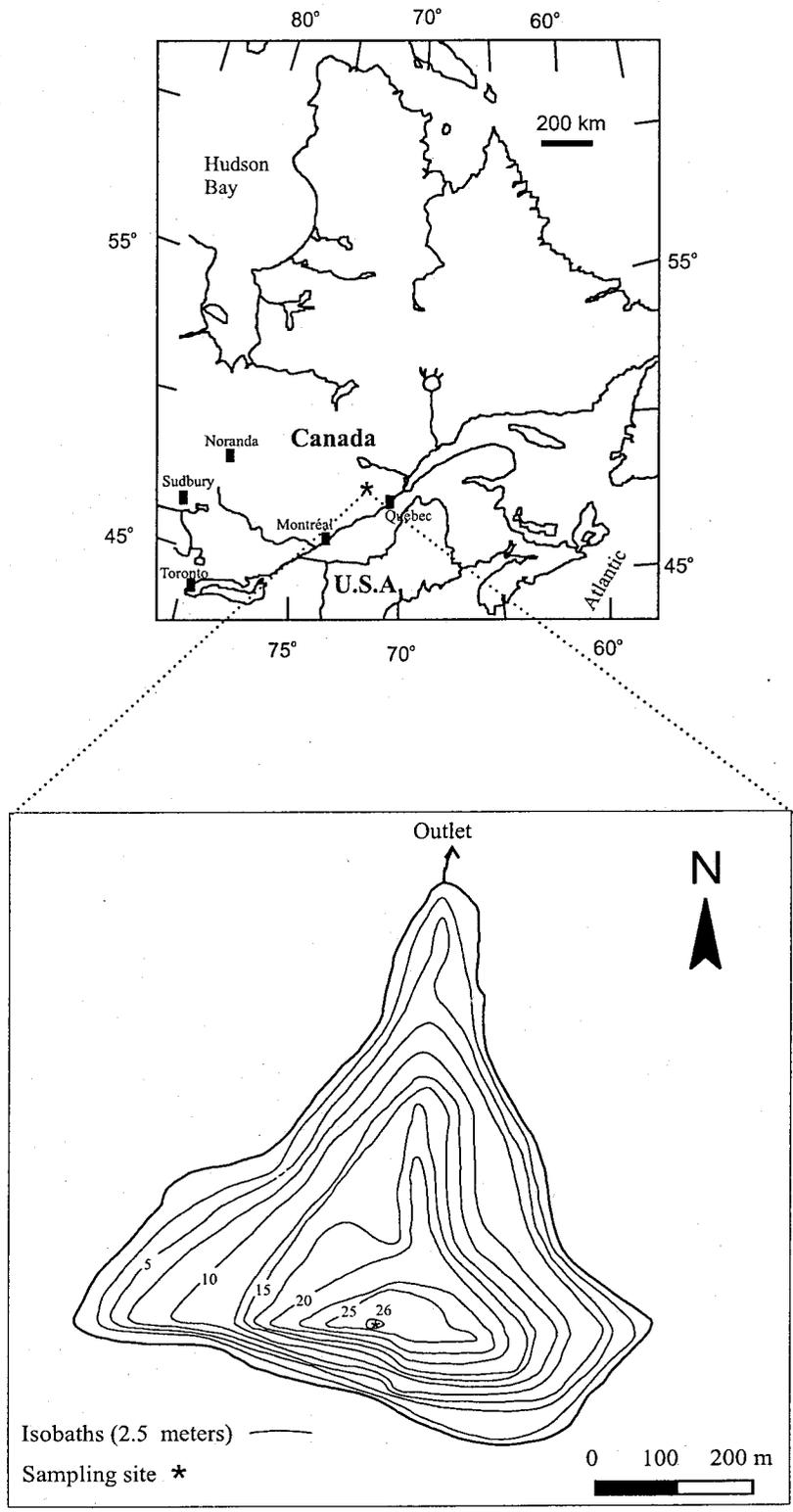


Figure 1.

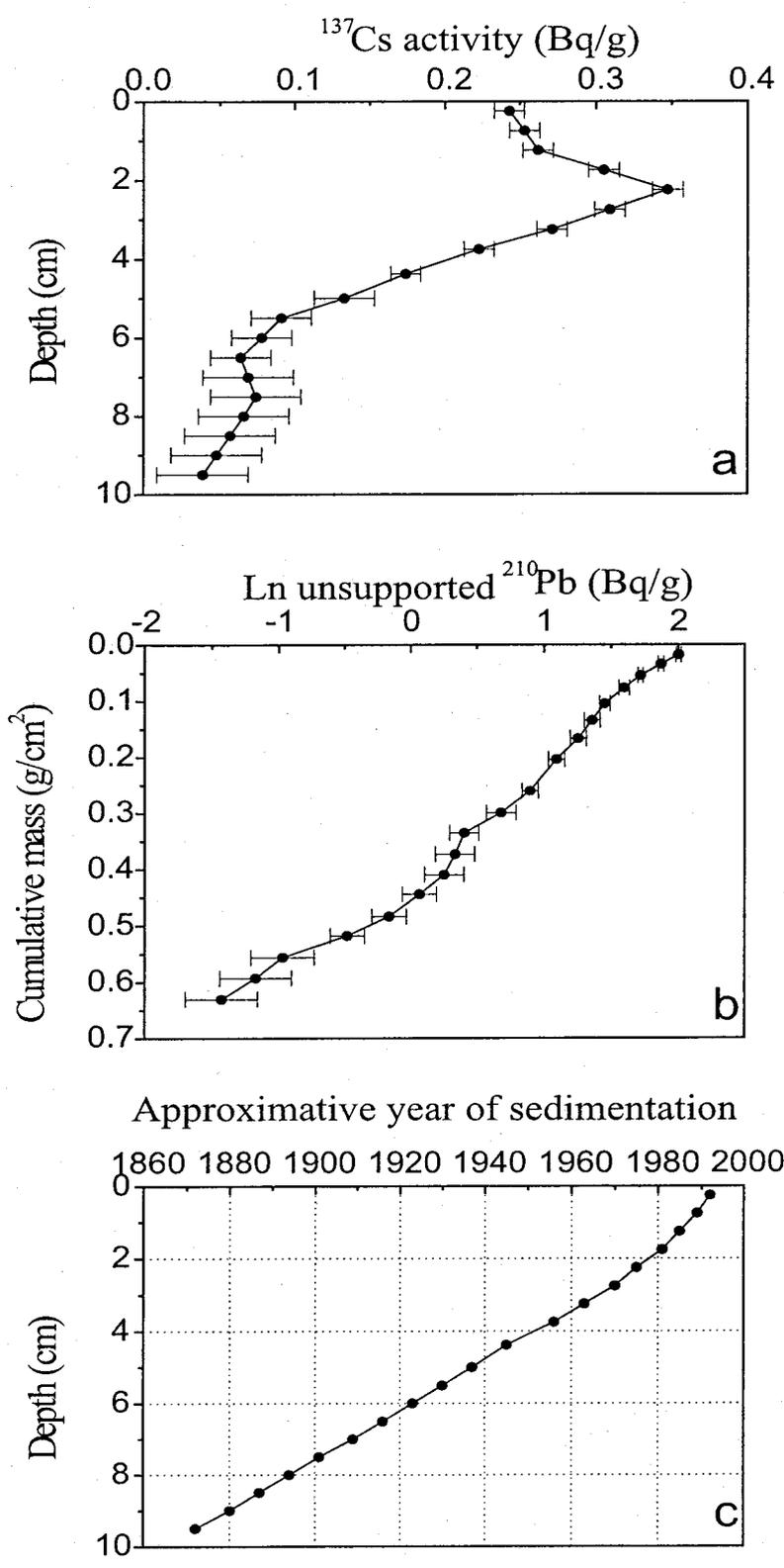


Figure 2.

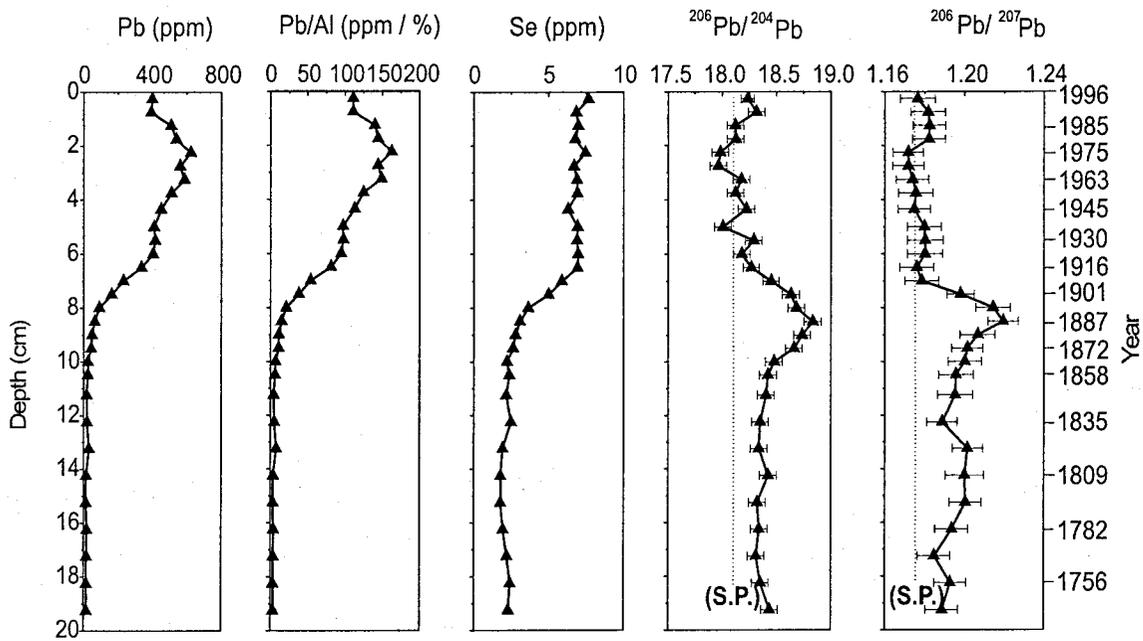


Figure 3.

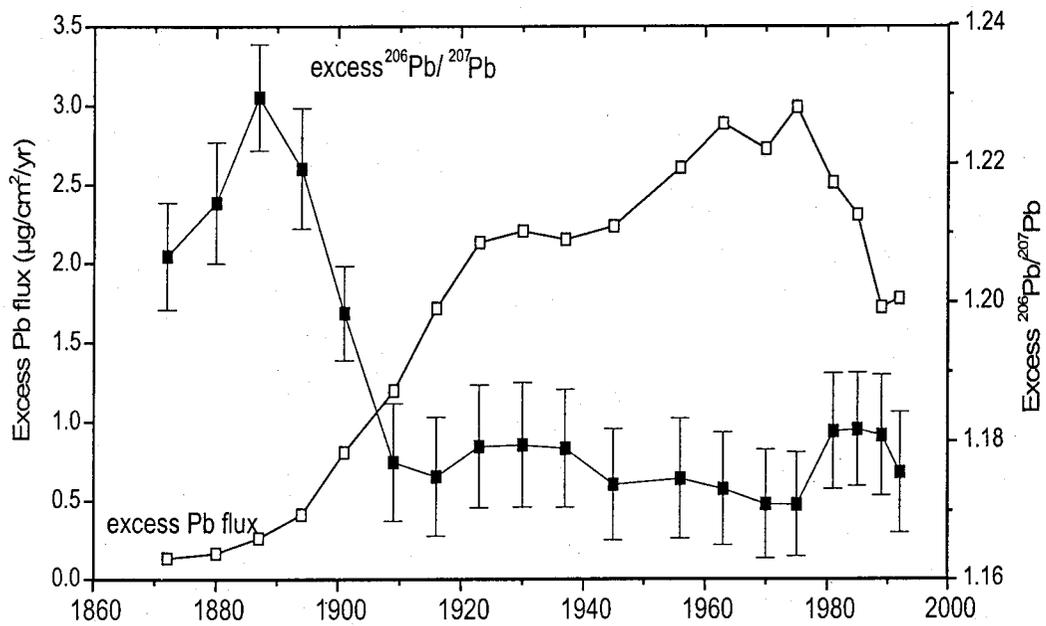


Figure 4.

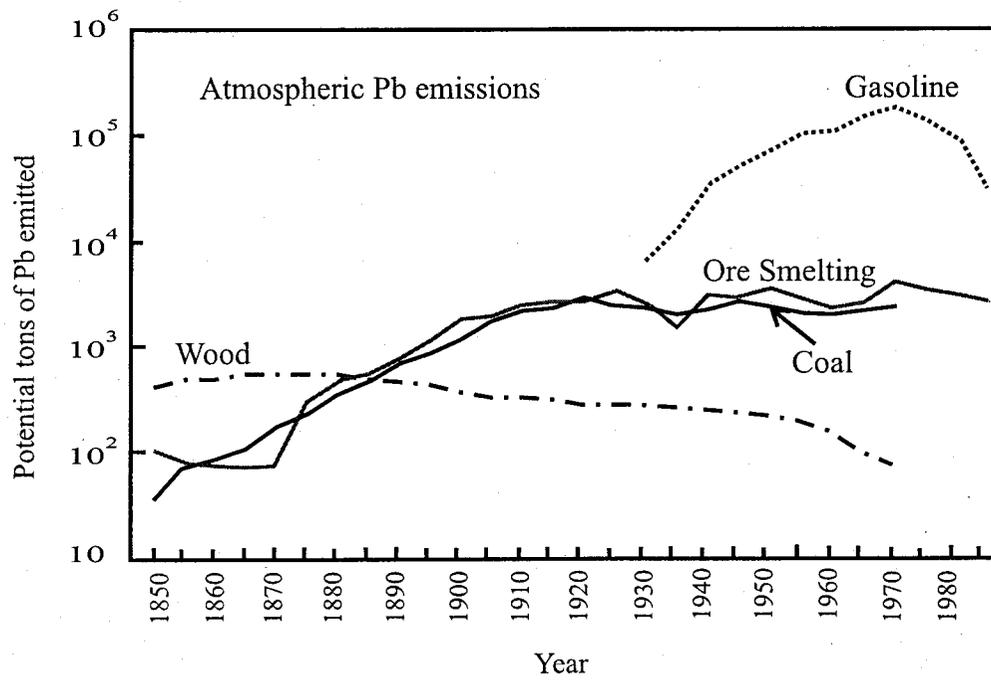


Figure 5.

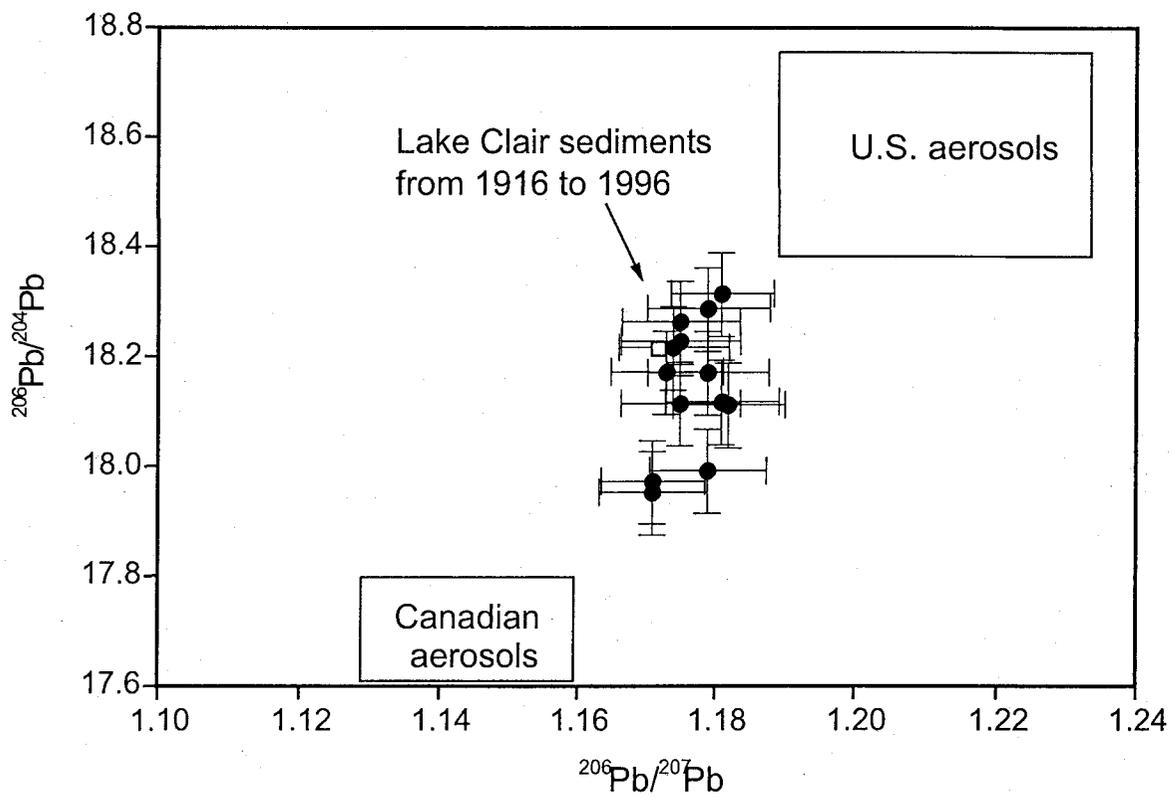


Figure 6.

CHAPITRE 3

Long-term elemental mass balances, weathering rates and anthropogenic trace metals accumulation in forest soils from Lake Clair watershed: Duchesnay Experimental Forest (Québec)

To be submitted to:

Chemical Geology

OMER S. NDZANGOU^a, MARC R.-LAFLÈCHE^a AND DANIEL HOULE^b.

^aUniversité du Québec, INRS-Eau-Terre-Environnement, 880 chemin Ste-Foy, bur. 840, C.P. 7500, Québec (Québec), Canada G1V 4C7.

^bDirection de la recherche forestière, Forêt Québec, min. des Ressources naturelles du Québec, 2700 rue Einstein, Sainte-Foy, Québec, Canada, G1P 3W8

Résumé du Chapitre 3

Nous avons effectué des analyses pétrographiques et chimiques sur deux profils de sol du bassin versant du lac Clair (Québec) dans le but d'établir des bilans élémentaires et d'estimer les taux d'altération historiques. Afin d'évaluer l'ampleur de la contamination anthropique en métaux traces des sols étudiés, nous avons également mesuré les isotopes stables du Pb. Les résultats des calculs de bilans élémentaires montrent que les sols étudiés ont perdu des quantités importantes de cations basiques au cours des derniers 11 000 ans. Les pertes les plus importantes sont enregistrées dans les horizons Bhf et Ae. Le magnésium est l'élément le plus appauvri, jusqu'à 77 % de son contenu initial. Ces pertes reflètent essentiellement l'altération chimique de la biotite et de la hornblende. Les éléments Ca, Na et K montrent également des pertes significatives (jusqu'à 60% dans le cas de Ca) qui s'expliquent principalement par l'altération des plagioclases, des micas et des feldspaths potassiques. Les taux d'altération historiques des cations basiques, calculés pour les derniers 11 000 ans, varient entre 2,2 et 3,8 kg/ha/an pour le Ca, entre 3,5 et 4,5 kg/ha/an pour le K et entre 0,6 et 0,8 kg/ha/an pour le Mg. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées pour des sols semblables en Amérique du Nord et en Europe. Le comportement du Fe, du Mn et du P est différent de celui des autres éléments majeurs des sols. Ces éléments montrent des pertes dans l'horizon Ae et des gains dans les horizons B des sols. L'altération des minéraux primaires se manifeste dans l'horizon Ae par une diminution de volume. Dans les horizons B, l'accumulation de la matière organique et la précipitation de phases secondaires de Fe, Al et Mn pendant la pédogenèse sont responsables de l'expansion volumétrique. Concernant les métaux traces Cr et Pb, leur distribution reflète essentiellement la contamination progressive du bassin forestier par des sources anthropiques atmosphériques. Ces apports anthropiques sont toutefois limités aux premiers 10 cm de chaque profil de sol. Au-delà de cette profondeur, les concentrations et les rapports isotopiques du Pb sont relativement constants et représentent les bruits de fond géochimiques du bassin versant. Les bilans élémentaires révèlent qu'au cours des 127 dernières années, le bassin du lac Clair a reçu entre 1,24 et 1,8 g/m² de Pb anthropique.

Mots clés : Sols, altération, cation, plomb, isotope, spéciation chimique des métaux traces

Abstract

Petrographic and chemical analyses have been realized in two podzolic soil profiles from the Lake Clair Watershed, southern Québec. These data are used to assess historical elemental mass balances and weathering rates. Elemental mass balance calculations show that the studied soils have lost significant amounts of basic cations during the last 11 Ka, due to chemical weathering of primary silicated minerals. Losses are observed even in the deep Bf and BC soil horizons, but the highest impoverishments are recorded in the Bhf and Ae-horizons. Magnesium is lost to the greatest extent (up to 77%), due to weathering of biotite and hornblende. Calcium (up to 60%), Na (up to 55%) and K (up to 51%) also show significant losses consistent with the weathering of plagioclases, micas and K-feldspars. Long term weathering rates of basic cations, calculated from the end of the last glaciation, vary between 2.2-3.8 kg/ha/yr for Ca, 3.5-4.5 kg/ha/yr for K and 0.6-0.8 kg/ha/yr for Mg. These weathering rates are similar to those reported from other forest soils developed on similar glacial deposits in North America and northern Europe. The behaviour of Fe, Mn and P is different than the other major elements, showing losses in the Ae-horizon and gains in the B-horizons. During pedogenesis, volume contraction caused by minerals dissolution occurs in the Ae-horizons of both soil profiles. In the B-horizons, accumulation of organic matter and precipitation of secondary Al, Fe and Mn phases are responsible of volume expansion. To gain insight into anthropogenic trace metals accumulation, elemental Pb and Cr, Pb isotopes ratios and chemical speciation analyses were performed. The distribution of Pb and Cr in the forest soils principally reflects progressive contamination of the watershed by atmospheric anthropogenic sources. In these soils, anthropogenic contamination is indicated by elevated Pb concentrations and by strong negative correlation between Pb isotopic ratio and total Pb concentrations. According to these isotopic values, penetration of anthropogenic Pb does not exceed 10 cm in both soil profiles. Below this depth, both Pb concentrations and isotopic ratios remain approximately constant and similar to values observed in pre-anthropogenic sediments from the Lake Clair. These values represent the natural geochemical backgrounds of the watershed. Calculated anthropogenic Pb net inputs amounted between 1.24 and 1.8 g/m².

Keywords: Soil, weathering, cation, lead, isotope, chemical speciation of trace metals

1. Introduction

Many major and trace elements hosted by rock-forming minerals are liberated during chemical weathering of soils. Mobilization and redistribution of these elements within a weathering profile depends on various processes such as dissolution of primary minerals, formation of secondary phases, redox process, transport of material, coprecipitation and ion exchange on various minerals (e.g. Nesbitt, 1979; Nesbitt et al., 1980; Cramer and Nesbitt, 1983; Middelburg et al., 1988). The rate and nature of chemical weathering vary widely and are controlled by many variables, including parent-rock type, climate, topography, biological activity (e.g. Middelburg et al., 1988) as well as the pH of percolating solutions (e.g. Holdren and Speyer, 1987; Stilling and Brantley, 1995).

At least for the Phanerozoic, in pristine conditions, organic and carbonic acids constitute the major agents of chemical weathering since both acids increase the reactivity of water and the dissolution rate of minerals (e.g. Hobzová et al., 2001). Under such conditions, primary carbonated minerals may dissolve congruently releasing basic divalent cations in stoichiometric proportions (e.g. Ca, Mg and Sr) whereas many silicated minerals dissolve incongruently leaving secondary minerals (e.g. clay minerals) but still releasing variable amounts of monovalent cations such as Na and K. During these processes, dissolved cations may be removed quantitatively from the soil profile or transferred to the exchangeable pool of elements.

During chemical weathering, elements with low solubility such as Al and Ti are transferred in newly formed minerals (mainly clay minerals and oxyhydroxides) and their concentrations in soil solutions remain very low (e.g. Appelo and Postma, 1993). Under natural conditions, removal of basic cations from the weathering profile and the relative accumulation of conservative elements such as Al and Ti in the residual soil may be regarded as one of the major effects of chemical alteration.

Percolation of acidic precipitations can increase the acidification of poorly buffered soils and disturb the natural acid-base equilibrium of soils. In fact, anthropogenic emission of SO₂ and NO_x and subsequent formation of strong acids can increase the desorption rate of exchangeable basic cations (e.g. Hobzová et al., 2001). Since the kinetic of chemical weathering of primary minerals is not fast enough to compensate the loss of basic exchangeable cations, saturation of the exchangeable pool and buffering capacity of the soils decrease. In some circumstances, increasing soil acidity may also involve the mobilization of conservative elements (e.g. Al) from primary and secondary minerals. According to Holdren and Speyer (1987) and Stilling and Brantley (1995), when the pH of the soil becomes < 5, even elements known as being relatively immobile during chemical weathering such as Al may be released from the dissolving minerals pool. Under more extremely acidic conditions, many conservative elements and all the basic cations will remain in solution and be removed from the weathering profile. Increasing phytotoxic Al and Fe abundances in soil solutions may reduce the nutrient fixation capacities of the root system of trees.

Using the PROFILE model of Warfvinge and Sverdrup (1992), Houle et al. (1997) estimated the losses in Ca, K and Mg contents to 2.4, 0.1 and 0.1 kg/ha/yr due to the weathering of primary minerals in the Lake Clair watershed (LCW). This model uses the steady state soil chemistry to calculate the chemical status of forest soils and estimate the weathering rates of mineral under acidic deposition conditions. However, these data have not been compared to other independent estimations. In this study, we use chemical, isotopic and petrographic analysis to estimate the historical weathering rates of the LCW forest soils. Elemental Pb concentrations and Pb isotopes ratios have been used to assess anthropogenic contamination and to determine the penetration depth of anthropogenic Pb in the studied soils. Furthermore, a complete sequential extraction procedure has been applied to help understanding the complex partition behaviour of Pb in forest soils.

2. Site description

The LCW is situated 50 km northwest of Québec City (Qc). During the last 15 years, several long-term projects have been initiated, but most current research is focused

on improving knowledge of the impacts of atmospheric pollutants and climatic changes in the forest ecosystem (e.g. Laflamme et al., 1990; Houle et al., 1997). The LCW covers an area of 2.26 km² and the forest stand is dominated by deciduous trees (83%) including sugar maple, yellow birch and American beech and by conifers (17%) which mainly consists of red spruce, balsam fir and cedar. Basement rock is made of Precambrian felsic gneiss and granites of the Canadian Shield, which is in-filled in places by Quaternary glacial tills of variable thickness (up to 4 m). Following the Canadian System of Soil Classification (Agriculture Canada Expert committee on Soil Survey, 1987), the soils may be classified as Ferro-Humic Podzols. Due to the low acid buffering capacities of the parent rock materials and because the area is highly affected by acidic precipitations, these soils are particularly sensitive to soil acidification processes (e.g. Laflamme et al., 1990; Houle et al., 1997).

From 1974 to 1989, the mean annual air temperature at the site was 3.4°C and the average precipitation was 1300 mm (Houle et al., 1997). According to recent palynological and paleolimnological studies, the LCW has remained forested during the last 18 centuries (Richard et al., 2000), although locally, selective tree cutting occurred around 1945. The sampling sites are located between 270 and 390 m above mean sea level. The LCW has been exposed to weathering during the last 11 Ka since the Wisconsinian glacial ice left the region at the Pliocene-Holocene transition (Occhietti et al., 2001).

3. Methods

3.1 Soils sampling

Mineral soil horizons (Ae, Bhf1, Bhf2, Bf, BC and C) were carefully collected from two soil profiles (profiles 1 and 2) separated by approximately 200 m. In each of them, six samples were taken from the surface to a depth of 70 and 76 cm respectively. These samples were examined and described in detail in the field. In the laboratory, they were air-dried at room temperature (22°C) and sieved at 2 mm. The coarse fraction (> 2 mm) was used for petrographic and textural analyses. Representative samples of the fine fraction (< 2 mm) were pulverized in an agate mortar and prepared for chemical analyses.

3.2 Chemical, isotopic and petrographic analysis

3.2.1 Whole-soil analysis

Milli-Q™ water ($> 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) and ultrapure acids (Seastar™) were used during all chemical preparations. A 200 mg aliquot of each soil sample ($< 2 \text{ mm}$ fraction) was fused with lithium metaborate at 1000°C (Ingamells, 1996). Thereafter, the hot fusion products were dissolved in diluted ultrapure nitric acid and the final solutions were made up in 5% HNO_3 (50 ml) with Milli-Q™ water. Major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si and Ti) were measured by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES; Perkin Elmer Optima 3000). Lead (Pb), Cr and Zr concentrations were determined in the INRS-ETE laboratories by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS; VG Turbo Plasma Quad PQ^{2+}). Certified reference materials (GXR2 and GXR6: United States Geological Survey) were regularly submitted to the same digestion procedure as the soil samples. Analytical precision was generally better than 1% for the major elements and between 5 and 15% for the trace elements. Concentrations in the blanks were found to be negligible when compared to values measured in the soil samples.

3.2.2 Measurements of lead isotopic ratios

To perform Pb isotopic analysis, another 100 mg aliquot of each soil sample ($< 2 \text{ mm}$ fraction) was digested for five days at 150°C in closed high pressure Teflon™ bombs using a mixture of concentrated and ultrapure $\text{HF} / \text{HNO}_3 / \text{HCl}$ acids (0.5 ml / 1.5 ml / 2 ml). Thereafter, Pb separation was achieved by anion exchange chromatography following the method described by Bacon et al. (1996). Measurements of Pb isotopic ratios were carried out by ICP-MS (Perkin Elmer ELAN 3000) at the Laboratoire de Toxicologie du Québec (Institut National de la Santé Publique du Québec). This instrument has a good sensitivity and produces a count rate of approximately 5.10^5 cps/ppb for Pb. NIST 981 Pb-reference standard was used to monitor accuracy. Prior to being introduced into the mass spectrometer, the solutions were diluted with 5% HNO_3 to concentrations ranging from 10 to 20 ppb. Data were taken in the peak hopping mode (for

masses m/z between 200 and 210). Natural Tl isotopic ratio was used as an internal standard for calculation of the mass bias correction (e.g. Ketterer et al., 1991). Isotopic ratios used in this study were determined with an uncertainty of 0.003 (1σ). Analytical blanks were run to determine possible contamination from reagents and other sources. In ICP-MS measurements, the only notable interference is the ^{204}Hg isobaric overlap on ^{204}Pb . To correct this effect, ^{201}Hg have been monitored and corresponding ^{204}Hg subtracted (e.g. Monna et al., 1997).

3.2.3 Sequential extraction

To determine elemental speciation in the studied soils, a sequential extraction procedure has been carried out. The procedure used in this study was slightly modified from Land et al. (1999). For instance, we used 0.5 g of sample instead of 1.0 g and all steps, including rinsing were done twice. Seven fractions were selected for extraction: (A) CH_3COONa -extractable (adsorbed/exchangeable/carbonate); (B) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -extractable (labile organics); (C) 0.25 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -extractable (amorphous Fe-oxyhydroxides and Mn-oxides); (D) 1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ -extractable (crystalline Fe-oxides); (E) KClO_3/HCl -extractable (sulphides); (F) 4 M HNO_3 -extractable (refractory organic) and (G) $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ -extractable (residual silicates). After dilution of the extracts with Milli-Q™ water, elemental contents were determined using ICP-AES and ICP-MS in the INRS-Eau-Terre-Environnement laboratories. Because Na, P and K are part of the leaching solutions, complete speciation of these elements cannot be achieved. Since there are mostly no carbonates in the studied soils, most elements extracted from phase A are considered being adsorbed or exchangeable.

3.2.4 Selective extraction

Exchangeable cations (Al, Ca, Fe, K, Mg and Mg) were also extracted with unbuffered NH_4Cl (1N) solution and measured using ICP-AES in Forêt Québec laboratories. Soil pH was measured with water solution using a soil/solution ratio of 1/2.5. Total organic carbon content was determined by wet combustion (Yeomans and

Bremner, 1988).

3.3 Petrographic analysis

Petrographic thin sections of representative samples (> 2 mm fraction) of each soil horizon were prepared by filling a plastic mold with the soil sample and back-filling the mold with epoxy resin. These epoxy resin blocks were then mounted onto a glass slide, ground to the desired thickness (32 μm) and polished for petrographic analysis. Quantitative major elements analyses were performed using an Electron Microprobe analyser (EPMA, CAMECA SX 100) at Laval University (Ste-Foy, Qc).

4. RESULTS and DISCUSSION

4.1 Soils properties

The LCW soils are mainly sandy loams classified as typical Ferro-Humic Podzol according to the Canadian System of Soil Classification (Agriculture Canada, Expert Committee on Soil Survey, 1987). Typical exchangeable cations, pH (H_2O), cation exchange capacity (CEC) and organic matter (OM) contents of their mineral horizons are listed in table 1 (profiles 1 and 2). OM contents were calculated by multiplying the organic carbon contents by 1.72 (Baize, 1988). The CEC values are relatively low throughout the profiles with maxima in the Bhf1-horizons (4.8 and 3 meq/100g) and very low values in the basal Quaternary till (values ≤ 0.5 meq/100g). Organic matter content, negligible in the C-horizons of both profiles (< 5 g/kg), increases upward to values above 60 g/kg in the Ae and Bhf-horizons. Once again, maximum values are observed in the Bhf1-horizons (116 and 94 g/kg respectively in profiles 1 and 2). In both profiles, from the Ae to the C-horizons, pH increases significantly from 4.2 in the Ae-horizon to 5.5 in the C-horizon. As pH increases, exchangeable Ca and Mg contents decrease downwards the soil profiles. Both elements show their highest abundances in the Bhf1 and Ae-horizons. From the Ae to C-horizon, exchangeable Al (Al_e) also shows decreasing trend. This element is strongly enriched in the Bhf-horizons, where pH becomes < 5.

4.2 Soils mineralogy

The mineralogical composition of the C-horizon indicates that the sources of Quaternary tills are dominated by felsic gneiss and granites. The parent materials in both profiles are medium to fine grain size tills dominated by quartz (40%), plagioclase (25%), K-feldspar (15%) and micas (10%). Minor components are amphiboles (5%) and Fe-Ti oxides (< 5%). Biotite and amphibole enclose many accessory minerals such as zircon, apatite and monazite. In the till, these primary minerals are relatively well preserved. Many petrographic evidences indicate increasing rate of alteration in the B and A-horizons. For example, chloritization of biotite, iron crust developments on biotite, sericitisation and corrosion of plagioclases reflect progressive alteration of primary minerals. In the most altered Ae-horizon, quartz and K-feldspar remain relatively fresh whereas biotite is significantly altered to chlorite with minor amounts of clay minerals. Despite its minor proportion in the till, hornblende is still present in the Ae-horizon and is only partially altered along cleavages and grain boundaries.

4.3 Total elemental concentrations

Tables 2 and 3 show the total major and trace element contents of samples from the two soil profiles. In these profiles, the major element contents of the C and BC-horizons principally reflect the mineralogical composition of the Quaternary till which is mainly composed of quartz and aluminosilicates. In the upper soil horizons, on the other hand, major elements are variably redistributed by pedogenetic processes. For instance, Fe and P show increasing abundances in the Bhf-horizons when compared to values measured in the C-horizon. Comparison between elemental concentrations of the individual horizons with those from relatively unaltered material (C-horizon) allows the division of analysed elements into three groups.

The first one includes elements for which concentrations decrease upwards the profiles. Such impoverishment is clearly observed for Al and Mg. With the exception of variable enrichment in the Ae-horizon, Ca, K, Na and Si abundances show

impoverishment upward the profiles (Table 2). Such depletion is observed for all these elements in profile 1 and for K, Na and Si in profile 2. Although accumulation of OM content contributes to the decreasing trends by diluting concentrations, as shown by elemental mass balance calculations, depletion of most of these elements essentially reflects the alteration of primary minerals and subsequent leaching of dissolved elements out of the weathering profiles. In the present case, elevated concentrations of Si and K in the upper soil horizons likely reflect the relative stability of quartz and K-feldspar which are more resistant to chemical weathering (e.g. Middelburg et al., 1988; Bain et al., 2001). Such interpretation is consistent with petrographic and electronic microprobe observations which reveal that K-feldspar and quartz are the most abundant and least altered minerals in the Ae-horizon of both soil profiles.

Upwards decreasing trend observed for Al does not agree with its predicted immobility in soils from continental temperate climates. However, some studies have reported non-conservative behaviour of Al in weathering profiles of granites (e.g. Middelburg et al., 1988; Gouveia et al., 1993; Van der Weijden and Van der Weijden, 1995). In these studies, pH values often range between 6 and 7 and Al depletion is usually lower than 20% of the initial content. Since Al has a very low solubility in nearly neutral pH, Al losses have been explained by physical transport of fine silicated particles (e.g. Van der Weijden and Van der Weijden, 1995). In the studied soils, Al depletion reach up to 50 % in the most altered Ae-horizon. Such important Al impoverishment cannot only reflect physical transport of fine particles. Transport of dissolved Al by acidic percolating solutions seems to be, in this case, the most probable cause of Al losses because, this element is relatively soluble in the range of pH 4-5 that characterises the studied soils (e.g. Holdren and Speyer, 1987; Stilling and Brantley, 1995). Chemical speciation of Al (Fig.1) clearly shows the non-conservative behaviour of this element. Between the Ae and Bf-horizons, 20 to 45% of Al is not associated with aluminosilicates. In these horizons, Al is strongly associated with labile organic compounds and to a lesser degree to the exchangeable fraction of the soils. Such relatively mobile behaviour of Al in the studied soils is further corroborated by systematic Al-enrichment of sugar maple growth rings (see chapter 1).

The second group includes redox sensitive elements such as Fe, Mn and P which display elemental concentrations in the B-horizons followed by pronounced impoverishment in the Ae-horizons in both profiles (Table 2). After their release from primary minerals, these elements form soluble and mobile complexes with or without organic compounds and are transported downward by percolating solutions. Significant proportion of dissolved Fe and Mn precipitates in the B-horizons as secondary solid phases. Similar sequences of eluviation-illuviation have been observed in other podzolic soils (e.g. Courchesnes and Hendershot, 1997). In the studied soils, chemical speciation results show that the accumulation layer is dominated by the presence of labile organic complexes of Fe and Mn in the Bhf-horizons and by increasing proportions of amorphous and crystalline forms in the Bf and BC-horizons (Fig. 1). Furthermore, compared to Fe, 10 to 15% of the Mn in the upper horizons seems to be associated with the exchangeable fraction of the soils. Even if complete chemical speciation of P is not available in this study, the behaviour of total P seems to mirror those of Fe (Table 2), suggesting that both elements may be associated. Such correlation may reflect the fact that in oxidic environments, P (as PO_4) is known to readily adsorb onto Fe-oxyhydroxides (e.g. Berner, 1973; Salomons and Förstner, 1984; Middelburg et al., 1988).

The third group of elements comprised heavy metals such as Cr and Pb. The distribution of these metals is characterised by relatively stable concentrations in the lower soil horizons and by strong enrichment in the upper Bhf1 and Ae-horizons where concentrations in the Ae-horizons are 2 to 3 times higher than in the C-horizons (Table 3).

Chemical speciation of Pb shows that this metal is mainly partitioned in refractory minerals in the C-horizon (85%) whereas in the upper soil horizons (from Bhf2 to Ae) less than 50% of Pb is associated with this fraction. It is noteworthy that Pb associated with exchangeable, labile OM and amorphous Fe-Mn oxides fractions strongly increase toward the top of the soil profile. In as much, in the Ae horizon, 35%, 30% and 12% of total Pb is respectively associated with the exchangeable, labile OM and amorphous Fe-Mn oxides fractions. Observation of high exchangeable Pb concentrations in the upper soil horizons is compatible with independent observations showing strong Pb

bioaccumulation in tree rings of sugar maple and American beech of the LCW (see chapter 1).

Finally, in the soil profiles, Ti may be regarded as the less mobile major element. Such interpretation is sustained by many geochemical studies which show that this element may be considered as highly immobile in most pedogenic as well as hydrothermal environments (e.g. Middelburg et al., 1988; Gouveia et al., 1993; Egli and Fitze, 2000). Furthermore, in this study, chemical speciation shows that more than 75% of Ti is strongly partitioned in refractory phases whatever the nature of the soil horizons (Fig.1). As shown on Table 3, geochemical behaviour of Ti is similar to that of Zr, which is one of the less soluble elements present in soil profiles. Consequently, in the soil profiles, Ti/Zr ratios are nearly constant. In the studied soils, since Ti and Zr are present in minerals with different sizes and physical properties (Ti in ilmenite; Zr in small zircon inclusions in biotite), the near constancy of the Ti/Zr ratios argues against selective transport of fine particles within the soil profiles, which may, in some case, explain some Al depletions in soil profiles (e.g. Van der Weijden and Van der Weijden, 1995).

5. Elemental mass balance calculations

Since Zr and Ti may be considered as relatively immobile elements in the studied soil profiles and that selective dispersion of fine minerals is not supported by our observations, these elements may be used in simple mass balance calculations to estimate long-term elemental mass balances as well as chemical weathering rates. In this study, elemental long-term fluxes and mass balances have been calculated using the method proposed by Brimhall et al. (1991a). Such estimations take into consideration volume changes related to pedogenic processes such as eluviation, biological activity, organic matter accumulation, degradation and alteration of primary minerals (e.g. Johnson and Watson-Stegner, 1987). Volume variation, which results in contraction or expansion of the soil horizons, is an important parameter, which has to be considered in elemental mass balance calculations (Brimhall et al., 1991a).

Such mass balance calculations implies three basic assumptions: 1) the original

material of a given soil profile is texturally and mineralogically uniform at the time of their formation; 2) the proprieties of the actual C-horizon are identical to those of the original material; 3) the soil profile has at least one conservative element such as Zr, which can be used for normalisation. Assuming Zr immobility during chemical weathering of the studied soils, gains or losses of any element relative to their initial content in the fresh Quaternary till (c-horizon) can be calculated.

As suggested by Brimhall et al., (1991a), absolute elemental mass balance in a given soil horizon can be calculated as follows:

$$\delta_{x,h} = [(\rho_h C_{x,h}) (\epsilon_{Zr,h} + 1) - (\rho_c C_{x,c})] \quad (1)$$

Where absolute mass balance δ (g/m^3 of original material) of any element x is linked to the density of materials ρ (kg/m^3), to the total concentration of the element C (g/kg) and to the index of volume change ϵ . In equation (1), h and c represent respectively a given weathered soil horizon and the unweathered C-horizon.

In the same way, the relative elemental mass balances (fractional unity relative to initial content in the original material) of an element x may be calculated according to:

$$\tau_{x,h} = [(\rho_h C_{x,h}) / (\rho_c C_{x,c})] (\epsilon_{Zr,h} + 1) - 1 \quad (2)$$

Positive and negative values of τ suggests respectively that element x has been added or lost from the soil profile. The volume change (IVC) index $\epsilon_{Zr,h}$ is calculated using total Zr (mg/kg) concentrations in the parent material (C-horizon) and in the weathered soil horizon (h) as follows:

$$\epsilon_{Zr,h} = [(\rho_c C_{Zr,c}) / (\rho_h C_{Zr,h})] - 1 \quad (3)$$

Positive $\epsilon_{Zr,h}$ values denote expansion of the soil horizon, negative values reflect contraction processes and the lack of net volume change is marked by value equal to zero (isovolumetric conditions).

For the time elapsed since the initial formation of the soil profile, summation of the absolute mass balances of each individual soil horizon, according to their thickness and respective density, gives the total elemental mass balance by surface unity (kg/ha or g/ha). Annual elemental mass balances (kg/ha/yr or g/ha/yr) are calculated by dividing the total mass balance by the age of the soil profile, which is approximately 11 Ka in the studied area (e.g. Occhietti et al. 2001). Such age is compatible with the fact that the studied post-glacial soils in the region were emplaced directly over Quaternary glacial tills. Negative and positive mass balance values respectively indicate elemental depletion or enrichment in the actual soil relative to the composition of unweathered material. Negative values are generally interpreted as equivalent to the weathering rate of the considered element.

5.1 Volume changes

Most of the zirconium content in sub-alkaline felsic igneous rocks should occur in zircons, which are accessory minerals highly resistant to chemical weathering and hydrothermal processes (e.g. Ohlander et al., 1996; Bain et al., 2001). For example, in the studied soils, EPMA analysis shows that zircon inclusions in biotite contain very high Zr concentrations (65 weight % \pm 2; n = 4). As shown in Table 3, in both soil profiles, Zr contents gradually increase upward suggesting zircon resistance to chemical weathering. As previously discussed, titanium (Ti) may also be considered as a conservative element (e.g. Middelburg et al., 1988; Mongelli, 1993). EPMA data show that, in the studied soils, most of the Ti is bound to ilmenite (50 \pm 0.7 weight %; n = 3), which is also a resistant phase to chemical weathering (e.g. Middelburg et al., 1988; Gouveia et al., 1993). Furthermore, even if this mineral may be altered, Ti usually forms insoluble oxyhydroxides phases and becomes enriched in residual soils (e.g. Nesbitt, 1979).

Since that Ti and Zr are relatively immobile elements in the studied soil profiles we used the Ti/Zr ratio to verify the uniform character of the original till material. This ratio shows little variations in both profiles (Table 3), confirming the relative uniformity of parent material in the two soil profiles (the first basic assumption in the mass balance

calculations). In this study, we used Zr instead of Ti in the calculation of the index of volume change (IVC). This choice results from the chemical speciation study which shows that between 99.4 and 99.9% of the total Zr content is partitioned in the residual fraction (silicates) whereas in some soil horizons (e.g. Bhf2), a small proportion of the total Ti content is associated with labile OM and to a lesser extent to amorphous or crystalline oxides (Fig. 1).

IVC values calculated for the mineral horizons are listed in table 3. Negative values are noticed in the Ae-horizon of profile 1 and in the Ae, Bhf1 and Bhf2-horizons of profile 2. For example, these data suggest that materials from the actual Ae-horizon in profile 2 lost 22% of its initial volume when compared to the C-horizon, which is assumed to have maintain its volume since its formation. Volume losses in the Ae (profile 1) and Bhf-horizons (profile 2) are small, ranging from 4 to 8% of the initial material (Table 3). These volume losses in the Ae and Bhf-horizons result from the weathering of primary minerals and progressive collapse of the soil microstructure.

In the other soil horizons, IVC values are positives reflecting volume expansion that may reach values up to 18% (Bhf2-horizon, profile 1; BC-horizon, profile 2; Table 3). The main processes contributing to soils expansion (increasing volume) are roots growth, accumulation of OM, formation of Fe and Al amorphous compounds and the creation of biopores by burrowing animals (e.g. Brimhall et al., 1991b; Egli et al., 2001). Volumetric expansion of soil horizons in profile 1 is mainly related to the accumulation of organic matter and to the formation of secondary Fe and Al solid phases (Table 1, Fig. 1). In profile 2, the Ae and both Bhf1 and Bhf2-horizons show volumetric losses, which probably reflect lower organic matter and exchangeable Al and Fe contents as well as local collapsing of the soil microstructure (Tables 1 and 3). Calculated IVC values in this study are similar to those reported for other podzolic soils in North America (e.g. Jersak et al., 1995; Lichter, 1998) and in Europe (e.g. Egli et al., 2001).

5.2 *Elemental mass balances*

Table 4 and figures 2, 3 and 4 show the relative elemental mass balances (equation 2) for 12 elements. The first group of elements includes Al, Ca, K, Mg, Na and Si for which mass balances are negative in all horizons and in both profiles (Fig. 2). A slight departure to this trend is observed in the BC-horizon of profile 2. In overall, most of these mass balances reflect elemental depletion related to chemical weathering of silicated minerals. These elements, which are primary constituents of relatively soluble minerals such as feldspars and micas, are variably leached from the soil profiles by percolating acidic solutions. In both profiles, the most important losses are observed in the Bhf and Ae-horizons where they vary between 20 and 77% of the initial content (present in the C-horizons) (Table 4, Fig. 2). Si is lost to a lesser extent, whereas Mg, the most depleted element, shows the most negative mass balances. Losses in Mg mainly reflect the weathering of biotite, but dissolution of hornblende may also contribute to these losses.

Iron (Fe), Mn and P (second group of elements) show significant depletions in the Ae-horizon and positive or variable mass balances in the B-horizons. Amorphous Mn and Fe oxyhydroxides precipitating during soils formation constitute a substrate upon which other elements can adsorb (Table 4, Fig. 3). Sorption of the PO_4 ion on the Fe-Mn oxyhydroxides and/or coprecipitation processes probably controlled the partition of P in the studied soil profiles (e.g. Salomons and Förstner, 1984; Middelburg et al., 1988).

The last group composed of Cr and Pb is characterized by strong positive mass balance in the Bhf1 and Ae-horizons (Fig. 4). For example, in profile 2, Pb enrichment reaches maximum value of about 119 %. In profile 1, both Cr and Pb mass balances increased by more than 50 %. Depletions in Pb are observed in the BC, Bf and Bhf2-horizons in profile 1, whereas in profile 2, losses are only observed in the Bhf2-horizon. These losses may be related to the weathering of primary minerals and subsequent leaching of dissolved metals as shown by the Pb chemical speciation (Fig. 5). On the other hand, since Pb is quiet soluble or exchangeable in the upper soil horizons (Fig. 5), increasing Pb abundances toward the soil-atmosphere interface can not be explained by a residual enrichment as observed for other elements such as Ti and Zr. The simplest way to explain such enrichment is by accumulation of atmospheric contaminants in the upper

horizons of the soils. Finally, from the Ae to C-horizon, Pb and Cr abundances progressively increase in the residual silicated fraction, reflecting mineralogical control of these trace metals in the lower soil horizons.

5.3 Lead isotopes constraint on the accumulation of atmospheric contaminants in the soils

Anthropogenic contamination of the soils can also be demonstrated using Pb isotopic ratios. The various Pb ores used for industrial supply, in particular for gasoline additives, as well as the different upper crust materials from which natural Pb may be eroded, have different isotopic compositions due to the radioactive decay of U and Th (e.g. Hamelin et al., 1990). Most Pb ores have isotopic ratios measurably less than the natural lead present in soil or in soil related components, because the accumulation of radiogenic Pb from U and Th radioactive decay stops when Pb is separated from U and Th during the formation of Pb sulphides, such as galena which is the most common source of Pb in ore body. On the other hand, accumulation of radiogenic Pb continues in crustal rocks from which soils are derived (e.g. Doe and Stacey, 1974; Shirahata et al., 1980; Monna et al., 1997). In North America, measured Pb isotopes ratios (e.g. $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) are largely controlled by the isotopic composition of the ores from which Pb additives used in gasoline are produced (Shirahata et al., 1980; Sturges and Barrie, 1987; Carignan and Gariépy, 1995; Graney et al., 1995). Uncontaminated soils are usually characterized by nearly constant Pb concentrations and isotopic ratios throughout the soil profiles whereas, in contaminated areas, increasing Pb concentrations, with corresponding decrease in Pb isotope ratios, should be observed upwards the soil profiles.

Figure 6 shows variations of elemental and isotopic Pb values in the studied soils vs. depth. Lead concentrations are nearly constant from the C to Bhf2-horizons (~ 17 ppm) in both profiles and increase significantly in the Bhf1 and Ae-horizons to maximum values of 36 and 50 ppm respectively in profile 1 and 2. In the same way, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios are relatively stable below the Bhf1-horizon (1.176 ± 0.003 in profile 1 and 1.177 ± 0.003 in profile 2) and decrease to less radiogenic values in the Bhf1 and Ae-horizons

(Fig. 6). Constancy of Pb isotopic ratios and elemental concentrations below the Bhf1-horizons most probably represent the natural Pb background in the soils. It is noteworthy that elemental and isotopic compositions in the lower soil horizons are nearly similar to those measured in pre-anthropogenic Lake Clair sediments (Pb ~ 18 ppm and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.19 \pm 0.005$). The important Pb enrichments observed in the Bhf1 and Ae-horizons are accompanied by significant decreases in Pb isotope ratios (Fig. 6). This strong negative correlation implies the presence of anthropogenic Pb in these upper soil horizons (e.g. Weiss et al., 1999; Hansmann and Köppel, 2000; Bing-Quan et al., 2001). The lack of industrial and/or agricultural activities in the watershed implies that this anthropogenic component comes essentially from the atmosphere. Previous study on the Lake Clair sediments concluded that anthropogenic Pb, accumulated since the beginning of industrial era, comes from American and Canadian sources and that, its isotopic composition principally reflects the mixing of Pb from wood and coal burning and alkylated Pb from gasoline.

5.4 Long-term elemental mass balances and weathering rates

Major elements mass balances were calculated for a period of 11 Ka which represent the period during which, the Quaternary tills and the forest soils have been exposed to chemical and mechanical weathering processes (e.g. Occhietti et al., 2001). Table 5 shows calculated annual elemental mass balances compared to values reported from comparable soils in North America and Sweden. With the exception of Fe, Mn and P for which small positive gains are recorded in the LCW soils, values for the other major elements are negative. Such values implied losses of elements by chemical weathering of primary minerals.

Calculated values for the LCW soils fall in the range of those reported in the literature (Table 5). However, estimated weathering rates for Ca, K and Mg are higher than those suggested by Houle et al. (1997) for the same catchment (Table 5). Such differences may result from the fact that the two models used different parameters. Indeed, contrary to other values from North America and Northern Europe (e.g. Olsson

and Melkerud, 2000; Jersak et al., 1997; table 5), obtained using the elemental mass balance approach, Houle et al. (1997) used the Profile model (Warfvinge and Sverdrup, 1992; Kurz et al., 1995) in their estimation of the weathering rates. This model implies steady state soil chemistry and directly calculates the chemical status of forest soils and the rock weathering rates under acid deposition. In the present study, averaged weathering rates are calculated for a period of 11 Ka, whereas values reported in Houle et al. (1997) represent actual weathering conditions. Furthermore, Kinetic studies of minerals alteration showed that leaching of elements by chemical weathering initially proceeds at relatively high rates in the first stages of alteration and decrease progressively as weathering proceeds (e.g. Bain et al., 1993). Therefore, it is expected that calculated long-term weathering rates should be more representative of the bulk weathering processes.

Based on calculated relative fluxes (Table 4), the order of loss of major elements is not consistent in the two LCW soil profiles, being in decreasing order $Mg > K > Na > Ca > Si > Mn > Al > Fe > Ti > P$ in profile 1 and $Ca > Na > Mg > K > Al > Si > Mn > Fe > P > Ti$ in profile 2. However, excepted for Fe, Mn and P, both sequences are compatible with the weathering of primary minerals such as biotite, plagioclase, hornblende and K-feldspar. Differences observed between the two profiles could be related to variations in particle size and / or initial mineralogy of the Quaternary tills (e.g. Bain et al., 2001). On the other hand, relative low mobility of Mn, Fe and P is mainly related to the precipitation of secondary amorphous phases in the B-horizons.

Elemental mass balance calculations show that the studied soils lost significant amount of basic cations such as Ca, Mg and K during the last 11 Ka. Losses are observed even in the deep Bf and BC-horizons, but the highest values are recorded in the Bhf and Ae-horizons. Given the size of the exchangeable K (135 kg/ha), Ca (200 kg/ha) and Mg (27 kg/ha) reservoirs within the catchment (Houle et al., 1997), the forest long-term productivity and the acid neutralizing capacity of the studied soils may be worrying in a relatively near future.

5.5 Anthropogenic net Pb inputs in the studied soils

Simultaneous use of Pb concentrations and Pb isotope ratios enables us to not only recognise anthropogenic contamination in the studied soils, but also to determine the penetration depth of the atmospheric pollution. Lead isotope data show that, in the studied soils, only the upper Bhf1 and Ae-horizons are affected by anthropogenic contamination (Fig. 6). Accordingly, in both soil profiles, penetration depth of anthropogenic Pb does not exceed 10 cm. Therefore, the Pb anthropogenic net inputs (in g/m^2) can be calculated using equation 1. To do this, we have also measured Pb concentrations in the H-horizon (respectively 152 mg/kg in profile 1 and 118 mg/kg in profile 2). Study of Lake Clair sediments showed that anthropogenic trace metals contamination of the LCW began around 1872. Therefore, Pb fluxes ($\text{g/m}^2/\text{yr}$) have been estimated for the 127 years spanning from 1872 to 1999, which is the year of soils sampling. Our calculations show that, during the last 127 years, the LCW soils have received between 1.24 and 1.8 g/m^2 of Pb from anthropogenic sources (Table 6). From these data, we have estimated annual fluxes of 0.01 and 0.014 $\text{g/m}^2/\text{yr}$ (Table 6). Calculated anthropogenic soil Pb accumulation (average = 1.52 g/m^2) is lower than for lake sediments (2.07 g/m^2). It may suggest that a non negligible fraction of the anthropogenic Pb accumulated in the soils is mobilized toward the lake and/or that a focussing process occurs in the deep part of the lake. However, this difference may be easily explained when the drainage ratio is taken into account. Indeed, the terrestrial part of the watershed (2.26 km^2) is 6.5 times greater than that of the lake (0.35 km^2). Therefore, Pb exportation toward the lake should be multiplied by 6.5, whereas its accumulation in Lake Clair sediments amounted to 2.07 g/m^2 (see chapter 1). Taking the respective accumulation rate of 1.52 g/m^2 and 2.07 g/m^2 for the soils and the lake sediments, we calculated that a small loss of 4.6% from the soil would have been sufficient to explain the observed differences. Assuming that the watershed received 1.593 g/m^2 of Pb from atmospheric sources and has lost 0.073 g/m^2 toward the lake and considering the watershed-lake ratio, the bulk anthropogenic Pb exportation toward the lake should have been 0.475 g/m^2 (0.073×6.5) and would have lead to the 2.07 g/m^2 value observed in the lake ($1.593 + 0.475$). It strongly suggests that an exportation lower than 5% of the Pb accumulated in the watershed would be sufficient to explain the difference observed between the sediments and the forest soils

accumulation rates and that mobilization of anthropogenic Pb from the studied soils is negligible. In conclusion, the anthropogenic Pb net accumulations in the LCW (including the lake) probably range between 1.5 and 2 g/m². This conclusion also suggests that focussing process of Pb is minimal in the Lake Clair.

6. Concluding remarks

During the last 11 Ka, LCW forest soils have lost significant amount of basic cations due to chemical weathering of primary minerals present in Quaternary tills. Elemental losses are particularly high for Mg (up to 77%), Ca (up to 60%), Na (up to 55%) and K (up to 51%), reflecting the weathering of micas, hornblende and feldspars. Long-term weathering rates, calculated for the last 11 Ka, vary between 2.2-3.8 kg/ha/yr for Ca, 3.5-4.5 kg/ha/yr for K and 0.6-0.8 kg/ha/yr for Mg and are in accordance with rates reported from similar soils in North America and Northern Europe. Iron, Mn and P show losses in the Ae-horizon and enrichment in the B-horizons due to the precipitation of amorphous oxides. Together with accumulation of organic matter, these secondary phases are in part responsible for the volume expansion observed in these mineral horizons, whereas volume contraction in the Ae-horizons essentially reflects the weathering of minerals. High Pb concentrations and low ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb values in the upper soil horizons indicate the presence of anthropogenic Pb in the studied soils. In both soil profiles, penetration of this anthropogenic Pb does not exceed 10 cm depth. Calculated anthropogenic Pb net inputs amounted between 1.24 and 1.8 g/m².

Acknowledgements

We thank Jean Gagné, M. St.-Germain and S. St.-Laurent (Forêts Québec) for their help during sampling of the soils. Special thanks are given to the Ministère des Ressources naturelles du Québec (MRNQ) for access to the Lake Clair experimental station. Pierre Dumas of the Institut National de la Santé Publique du Québec is acknowledged for the determination of Pb-isotopic ratios. O.S.N acknowledges financial support by a Gabon Government doctoral fellowship. M.R.L acknowledges financial support from the Fond de la Recherche Forestière (MRNQ) and from the Natural

Sciences and Engineering Research Council of Canada (grant OGP 0138413-01). Gratitude is also given to I. Bélanger and R. Gosselin and to C. De Blois for their generous help in analyzing the samples in ICP-AES and ICP-MS.

References

Agriculture Canada Expert committee on Soil Survey, 1987. The Canadian system of soil classification. 2nd ed. Agric. Can. Publi. 1646.

Appelo, C. A. J., Postma, D., 1993. Silicate weathering. In: Geochemistry, Groundwater and pollution. A. A. Balkema, Rotterdam, pp. 202-220.

Bacon, J. R., Jones, K. C., McGrath, S. P., Johnson, A. E., 1996. Isotopic character of lead deposited from the atmosphere at a grassland site in the United Kingdom since 1860. *Environ. Sci. Technol.* 30: 2511-2518.

Bain, D.C., Mellor, A., Robertson-Rintoul, M.S.E. and Buckland, S.T., 1993. Variations in weathering processes and rates with time in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland. *Geoderma*, 57:275-293.

Bain, D.C., Roe, M. J., Duthie, D.M.L., Thomson, C. M., 2001. The influence of mineralogy on weathering rates and processes in an acid-sensitive granitic catchment. *Appl. Geochem.*, 16: 931-937.

Baize, D., 1988. Guides des analyses courantes en pédologie. Service d'Étude des Sols et de la Carte Pédologique de France. Institut National de la Recherche Agronomique. 171 pages.

Berner, R.A., 1973. Phosphate removal from sea-water by adsorption on volcanogenic ferric oxides. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 18: 77-86.

Bing-Quan, Z., Yu-Wei, C., Jian-Hua, P., 2001. Lead isotopes geochemistry of the urban environment in the Pearl River Delta. *Appl. Geochem.*, 16: 409-417.

Brimhall, G.H., Lewis, C.J., Ford, C., Bratt, J., Taylor, G. and Warin, O., 1991a. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction. Volumetric expansion, and eolian influx in laterization. *Geoderma*, 51: 51-91.

Brimhall, G.H., Chadwick, O.A., Lewis, C.J., Compston, W., Williams, I.S., Danti, K.J., Dietrich, W.E., Power, M.E., Hendricks, D. and Bratt, J., 1991b, Deformational mass transport and invasive process in soil evolution. *Science*, 255: 695-702.

Carignan, J., and Gariépy, C., 1995. Isotopic composition of epiphytic lichens as tracer of atmospheric lead emissions in southern Québec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4427-4433.

Courchesne, F. and Hendershot, W.H., 1997. La genèse des Podzols. *Géographie Physique et Quaternaire*, 51:235-249.

Cramer, J.J. and Nesbitt, H.W., 1983. Mass-balance relations and trace-element mobility during continental weathering of various igneous rocks. *Sci. Géol., Mém.*, 73: 63-73.

Doe, B. R., and Stacey, J. S., 1974. The application of lead isotopes to the problem of ore genesis and ore prospect evaluation: a review. *Econ. Geol.*, 69: 757-776.

Egli, M., Fitze, P., 2000. Formulation of pedologic mass balance based on immobile elements : a revision. *Soil Science*, 165: 437-443.

Egli, M., Fitze, P. and Mirabella, A., 2001. Weathering and evolution of soils formed on granitic, glacial deposits: results from chronosequences of Swiss alpine environments. *Catena*, 45:19-47

Gardner, L.R., Kheoruenromne, I. and Chen, H.S., 1978. Isovolumetric geochemical investigation of buried granite saprolite near Columbia, S.C., U.S.A.. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 417-424.

Gouveia, M.A., Prudêncio, M.I., Figueiredo, M.O., Pereira, L.C.J., Waerenborgh, J.C., Morgado, I., Pena, T., and Lopez, A., 1993. Behavior of REE and other trace and major elements during weathering of granitic rocks, Evora, Portugal. *Chem. Geol.* 107: 293-296.

Graney, J. R., Halliday, A. N., Keeler, G. J., Nriagu, J. O., Robbins, J. A., and Norton, S. A., 1995. Isotopic record of lead pollution in lake sediments from northeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1715-1728.

Hamelin, B., Grousset, F., and Sholkovitz, E. R., 1990. Pb isotopes in surficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 37-47.

Hansmann, W. and Köppel, V., 2000. Lead isotopes as tracers of pollutants in soils. *Chemical Geology.*, 171:123-144.

Hobzova, M., Jakes, P., Mihaljevic, M., 2001. Major elements geochemistry of recent sediments from the Flaje basin (Krusne hory-Erzgebirge, Czech Republic). *Appl. Geochem.*, 16: 271-279.

Holdren Jr, G. R., Speyer, P.M., 1987. pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature. *Amer. J. Sci.*, 285 : 994-1026.

Houle, D., Paquin, R., Camiré, C., Ouimet, R., and Duchesne, L., 1997. Response of the Lake Clair Watershed (Duchesnay, Québec) to changes in precipitation chemistry (1988-1994). *Can. J. of For. Res.*, 27: 1813-1821.

Ingamells, C.O., 1996. Absorption methods in rapid silicate analysis. *Anal. Chem.*, 38 (9): 1228-1234.

Jersak, J., Amundson, R. and Brimhall Jr. G., 1995. A mass balance analysis of podzolization: Examples from the northeastern United States. *Geoderma*, 66: 15-42.

Jersak, J., Amundson, R. and Brimhall Jr. G., 1997. Trace metal geochemistry in Spodosols of Northern United States. *J. of Envir. Qual.*, 26:511-521.

- Johnson, D.L. and Watson-Stegner, D., 1987. Evolution model of pedogenesis. *Soil Science*, 143: 349-366.
- Ketterer, M. E., Peters, M. J., and Tisdale, P. J., 1991. Verification of a correction procedure for measurement of lead isotopes ratios by inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *J. of Anal. At. Spectrom.*, 6: 439-443.
- Kurz, D., Eggenberger, U., Rihm, B., 1995. Evaluating critical loads of acidity for Swiss forest soils- comparison of two calculation methods. *Water, Air, Soil Pollut.*, 85 : 2533-2538.
- Laflamme, D., Gosselin, G., et Laflamme, J.-G., 1990. Effets des polluants atmosphériques sur le lessivage des cations basiques dans une érablière à bouleau jaune et une sapinière à épinette rouge sur le bassin du lac Clair. pp. 127-137. In Camiré, C., Hendershot, W., et Lachance, D. (ed.). *Le dépérissement des érablières, causes et solutions possibles*. C. R. B. F., Fac. for. géom., Univ. Laval, Québec.
- Land, M., Ohlander, B., Ingri, J., Thunberg, J., 1999. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chem. Geol.*, 160:121-138.
- Lichter, J., 1998. Rates of weathering and chemical depletion in soils across chronosequence of Lake Michigan sand dunes. *Geoderma*, 85:255-282.
- Middelburg, J.J., Van der Weijden, C.H. and Woittiez, J.R.W., 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.*, 68: 253-273.
- Monna, F., Lancelot, J. R., Croudace, I., Cundy, A., Lewis, J. T., 1997. Pb isotopic signature of urban air in France and United Kingdom: Implications on Pb pollution sources. *Env. Sci. Technol.*, 31: 2277-2286.
- Mongelli, G. 1993. REE and other trace elements in a granitic weathering profile from "Serre", southern Italy. *Chem. Geol.* 103: 17-25.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G. and Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44: 1659-1666
- Nesbitt, H.W. 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279: 206-210.
- Occhietti, S., Chartier, M., Hilaire-Marcel, C., Courmoyer, M., Cumbaa, L. et Harrington, R., 2001. Paléoenvironnements de la mer de Champlain dans la région de Québec, entre 11 300 et 9750 BP : le site de Saint-Nicolas. *Géographie physique et Quaternaire*, 55: 23-46.
- Öhlander, B. Land, M., Ingri, J. and Widerlund, A., 1996. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. *Applied Geochemistry*. 11: 93-99.

Olsson, M. and Melkerud, P.-A., 2000. Weathering in three podzolized pedons on glacial deposits in northern Sweden and central Finland. *Geoderma*, 94: 149-161.

Richard, P. J. H., Larouche, A. C., and Morasse, N., 2000. 18 siècles d'histoire de la végétation dans le bassin versant du lac Clair, Forêt de Duchesnay (Québec). Ministère des Ressources naturelles du Québec. 24 pages.

Salomons, W. and Förstner, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer, Berlin, 350 pp.

Shirahata, H., Elias, R. W., Patterson, C. C., 1980. Chronological variations in concentrations and isotopic compositions of anthropogenic lead in sediments of remote subalpine pond. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 149-162.

Stilling, L., Brantley, S. L., 1995. Feldspar dissolution at 25°C and pH = 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 59: 1483-1496.

Sturges, W. T., and Barrie, L. A., 1987. Lead 206/207 isotope ratios in the atmosphere of North America as tracer of US and Canadian emissions. *Nature*, 329: 144-146.

Van der Weijden, C.H. and van der Weijden, R.D., 1995. Mobility of major, minor and some redox-sensitive trace elements and rare-earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal. *Chemical Geology*, 125: 149-167

Warfvinge, P., Sverdrup, H., 1992. Calculating critical loads of acid deposition with PROFILE-a steady-state soil chemistry model. *Water, Air, Soil Pollut.*, 63 : 119-143.

Weiss, D., Shotyk, W., Appleby, P.J., Kramers, J.D. and Cheburkin, A.K., 1999. Atmospheric Pb deposition since the industrial revolution recorded by five Swiss peat profiles: Enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. *Environ. Sci. Technol.*, 33:1340-1352.

Yeomans, J.C. and Bremner, J.M., 1988. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil. Sci. Plant Anal.*, 19 : 1467-1476.

List of tables

Table 1. Chemical properties of the mineral horizons of the two podzols from the Lake Clair watershed. Note that both profiles have also H-horizon overlying the mineral horizons. OM: organic matter, ex: exchangeable, CEC: cation exchange capacity.

Table 2. Total major elements content in the mineral horizons of the two soil profiles.

Table 3. Depth, densities, total trace metals content and Ti/Zr ratios in the mineral horizons of the soil profiles. ICV: index of volume change.

Table 4. Calculated relative elemental mass balances in the mineral horizons of the two soil profiles.

Table 5. Calculated annual elemental mass balances in the two soil profiles compared to values reported in the literature.

Table 6. Calculated anthropogenic Pb net inputs and annual fluxes in the two soil profiles.

List of figures

Figure 1. Major elements chemical speciation in the mineral horizons of the LCW soil profiles, illustrated by Ti, Fe, Mn, Mg and Al (profile 1).

Figure 2. Calculated relative elemental mass balances as a function of depth for group 1 elements, illustrated by Ca, Mg and K.

Figure 3. Calculated relative elemental mass balances as a function of depth for group 2 elements, illustrated by Fe and P.

Figure 4. Calculated relative elemental mass balances as a function of depth for group 3 elements, illustrated by Cr and Pb.

Figure 5. Chemical lead speciation in the mineral horizons of the soils (profile 1).

Figure 6. Variations of Pb concentrations and isotopic ratios in the mineral horizons of the two soil profiles.

Table 2.

Horizon	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
g/kg										
Profile 1										
Ae	52.8	14.13	24.2	18.96	0.98	0.2	20.8	0.63	331.2	4.2
Bhf1	59.9	11.03	41.6	16.63	1.45	0.24	15.96	1.04	276.4	4.9
Bhf2	73.5	11.75	34.6	17.05	2.62	0.46	15.98	1.25	249.6	3.4
Bf	73.6	13.93	28.9	24.98	3.34	0.41	20.98	0.91	313.7	2.9
BC	72.0	14.17	27.3	28.05	3.39	0.36	21.7	0.68	323.9	3.1
C	71.4	15.3	26.9	28.18	3.54	0.39	23.03	0.57	338.5	3.1
Profile 2										
Ae	54.8	10.98	32.2	24.15	2.02	0.35	16.65	0.66	316.0	5.1
Bhf1	58.0	11.02	40.2	21.76	3.02	0.45	16.07	0.84	289.5	4.8
Bhf2	69.2	11.19	40.8	21.3	3.64	0.55	15.85	0.84	269.8	4.6
Bf	72.1	14.26	36.1	25.05	5.22	0.52	19.68	1.11	301.1	5.0
BC	72.5	18.00	29.5	25.34	5.39	0.41	24.11	0.65	329.1	3.4
C	72.9	18.26	29.1	26.35	5.34	0.42	25.05	0.68	332.1	3.4

Table 3.

Horizon	Thickness (cm)	Density kg/m ³	IVC	Cr	Pb	Zr	Ti/Zr
..... mg/kg							
Profile 1							
Ae	4	1160	-0.065	159	34.5	430	9.7
Bhf1	6	980	0.125	110	23.1	424	11.5
Bhf2	10	1040	0.184	84	16.6	379	9
Bf	15	1140	0.086	87	17.1	377	7.8
BC	30	1230	0.032	84	17.4	368	8.5
C	0	1330	0	76	17.9	351	8.8
Profile 2							
Ae	3	1160	-0.219	167	50	649	7.8
Bhf1	5	980	-0.044	151	34.8	627	7.6
Bhf2	12	1040	-0.084	94	19	616	7.4
Bf	25	1140	0.054	91	18.2	489	10.1
BC	20	1230	0.174	99	16.6	407	8.2
C	0	1330	0	87	15.5	442	7.7

Table 4.

Horizon	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti	Cr	Pb
Profile 1												
Ae	-0.32	-0.25	-0.27	-0.45	-0.77	-0.57	-0.26	-0.1	-0.2	0.11	0.71	0.57
Bhf1	-0.39	-0.4	0.28	-0.51	-0.66	-0.49	-0.43	0.51	-0.32	0.31	0.2	0.07
Bhf2	-0.05	-0.29	0.19	-0.44	-0.31	0.12	-0.36	1.03	-0.32	0.02	0.02	-0.14
Bf	-0.04	-0.15	0.00	-0.17	-0.12	-0.02	-0.15	0.48	-0.14	-0.11	0.07	-0.11
BC	-0.04	-0.12	-0.03	-0.05	-0.09	-0.1	-0.1	0.14	-0.09	-0.03	0.06	-0.07
C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	-0.83	-1.21	0.17	-1.63	-1.96	-1.06	-1.3	2.05	-1.07	0.3	1.05	0.32
Profile 2												
Ae	-0.49	-0.59	-0.25	-0.38	-0.74	-0.42	-0.55	-0.34	-0.35	0.02	0.31	1.2
Bhf1	-0.44	-0.57	-0.03	-0.42	-0.6	-0.24	-0.55	-0.13	-0.39	-0.01	0.22	0.58
Bhf2	-0.32	-0.56	0.00	-0.42	-0.51	-0.05	-0.55	-0.11	-0.42	-0.04	-0.23	-0.12
Bf	-0.11	-0.29	0.12	-0.14	-0.12	0.12	-0.29	0.49	-0.18	0.32	-0.06	0.06
BC	0.08	0.07	0.1	0.04	0.1	0.07	0.04	0.04	0.08	0.07	0.24	0.16
C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
Total	-1.27	-1.95	-0.06	-1.31	-1.88	-0.52	-1.89	-0.05	-1.26	0.36	0.47	1.88

Table 5.

Site	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Ti
	kg/ha/yr									
11000 years	Present study (Canada)									
Profile 1	-5.01	-2.23	0.51	-4.56	-0.62	-0.034	-3.47	0.16	-43.32	0.0003
Profile 2	-7.56	-3.82	1.43	-3.48	-0.8	0.007	-5.24	0.08	-44.17	0.36
Duchesnay (Profile model)										
	-2.31			-0.1	-0.1					
9447 years	Olsson and Melkerud, 2000 (sweden)									
Nyanget	-2.79	-1.5	-0.31	-1.64	-0.59	-0.02	-1.76	-0.01	-13.87	
Heden	-5.03	-1.56	-3.01	-2.38	-1.61	-0.01	-2.68	-0.02	-7.71	
Hyytiala	-2.94	-1.38	-0.77	-2.3	-0.65	-0.02	-2.59	-0.06	-23.78	
12000 years	Jersak et al., 1995 and Jersak et al., 1997 (USA)									
Adams	-3.5	-4.83	-1	-5.83	-1.42	-0.16	-5.75		-70.83	
Beckett	-1.25	-1.42	0.41	-1.67	-0.44	-0.04	-2.5		-24.17	
Houghtonville	-35.83	-1.42	-13.33	-24.17	-5	-0.07	-0.83		-14.17	

Table 6

Pb		
	Anthropogenic inputs	Annual fluxes
	g/m^2	$\text{g/m}^2/\text{yr}$
Profile 1	1.24	0.01
Profile 2	1.8	0.014

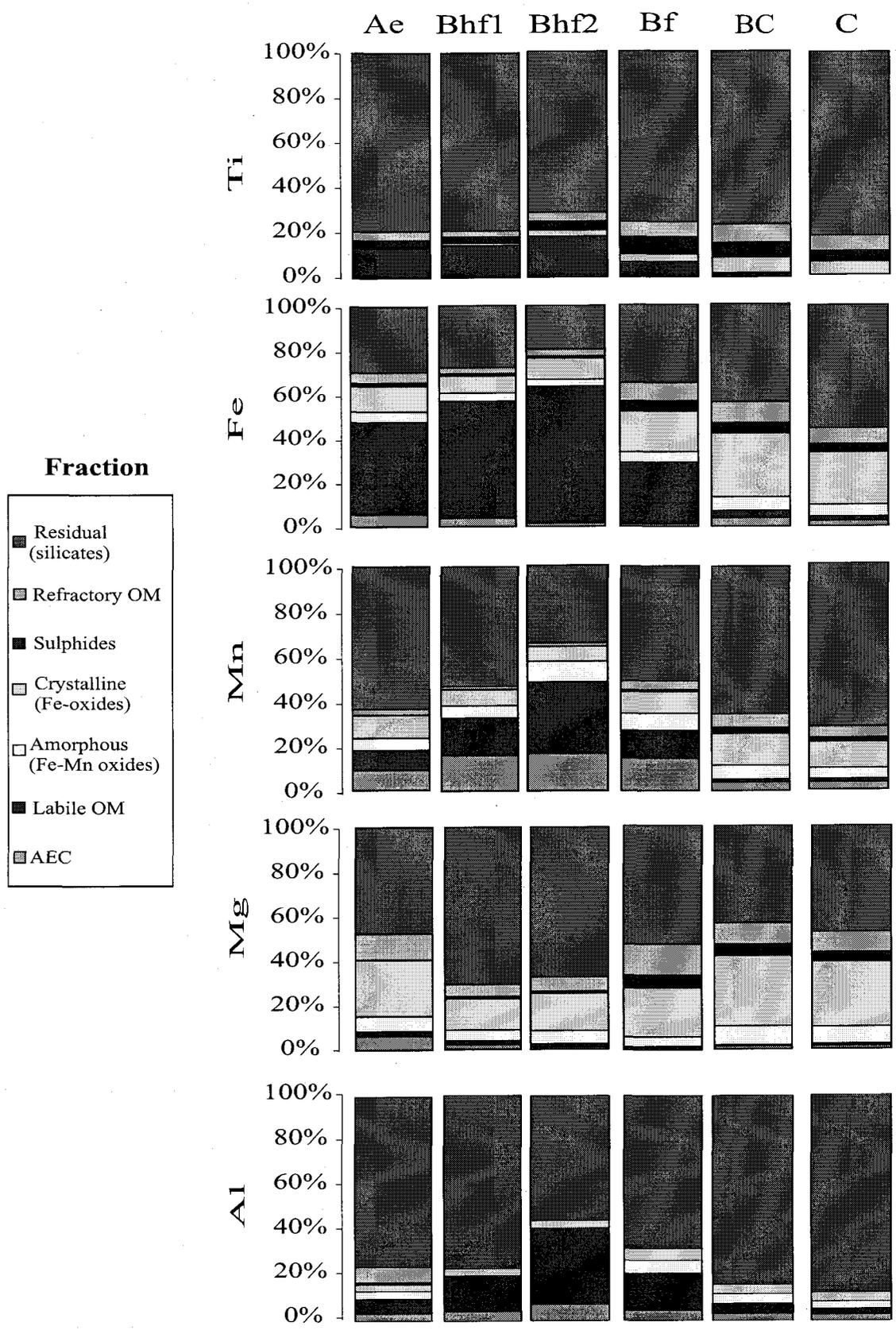


Figure 1.

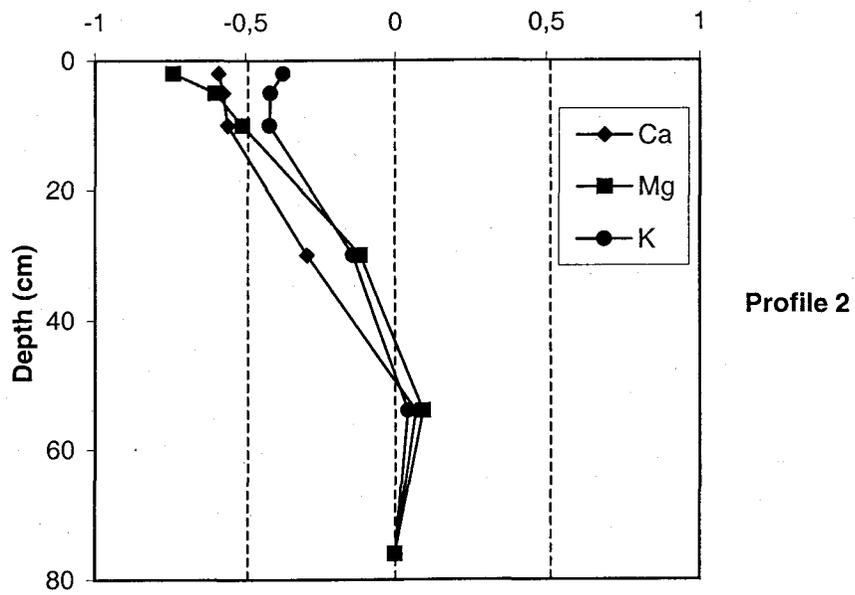
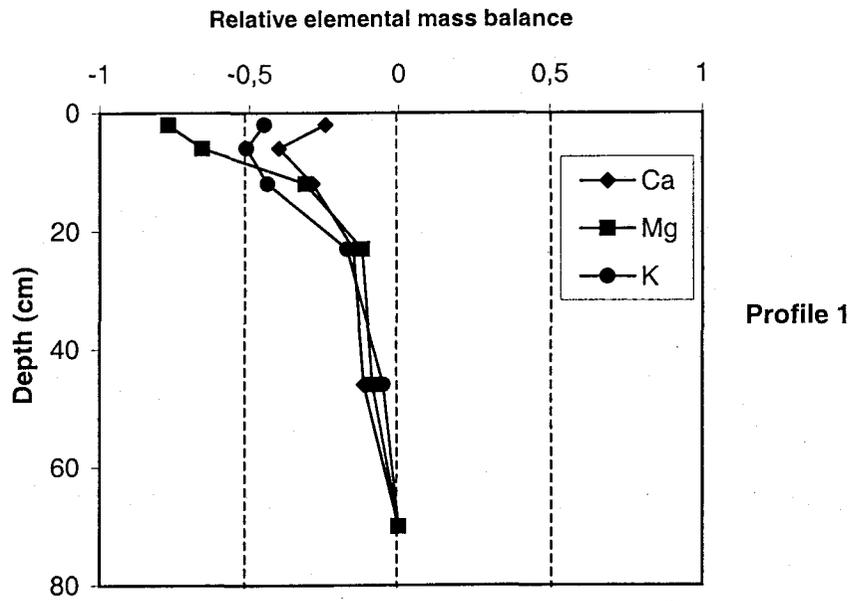
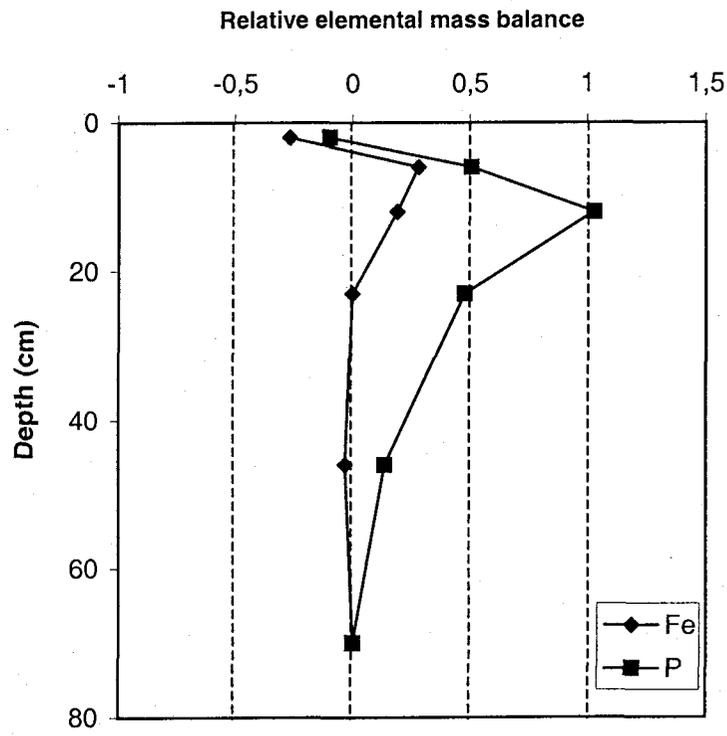
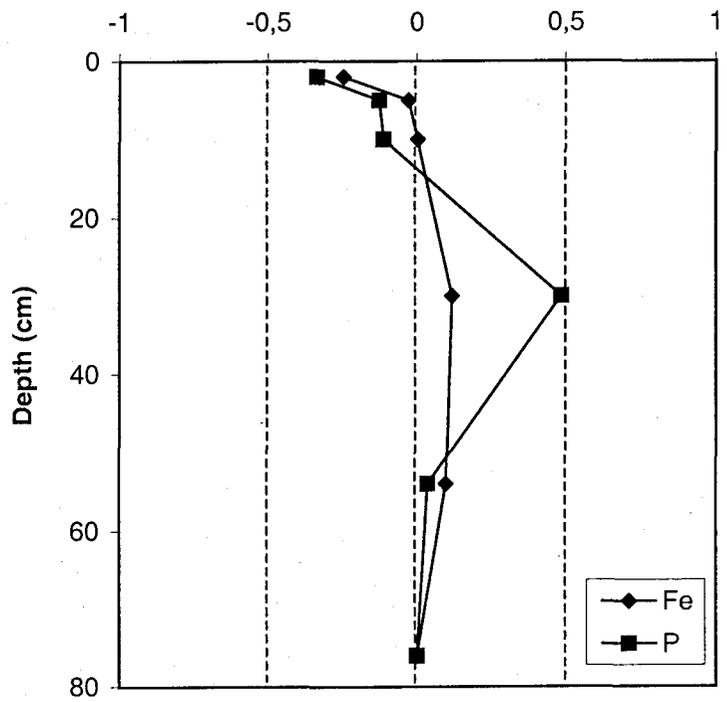


Figure 2



Profile 1



Profile 2

Figure 3

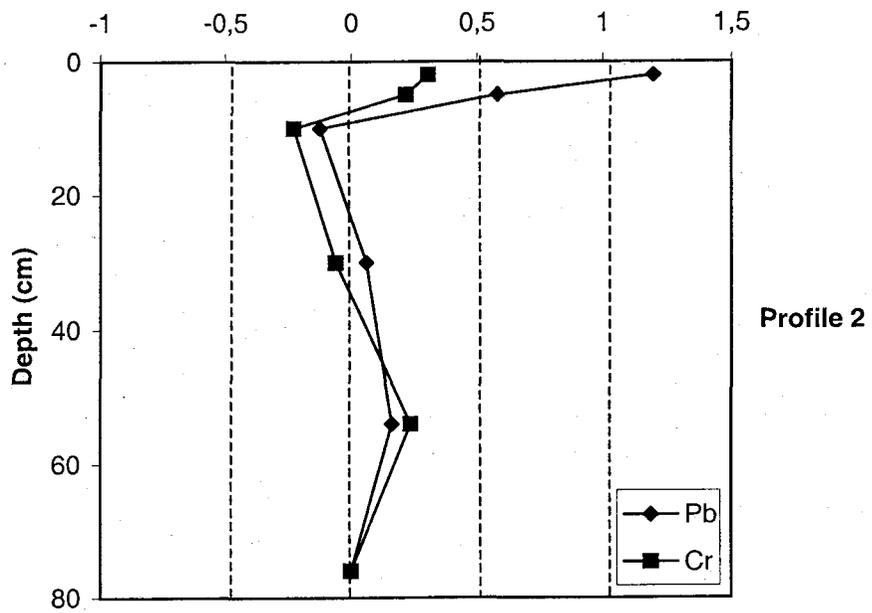
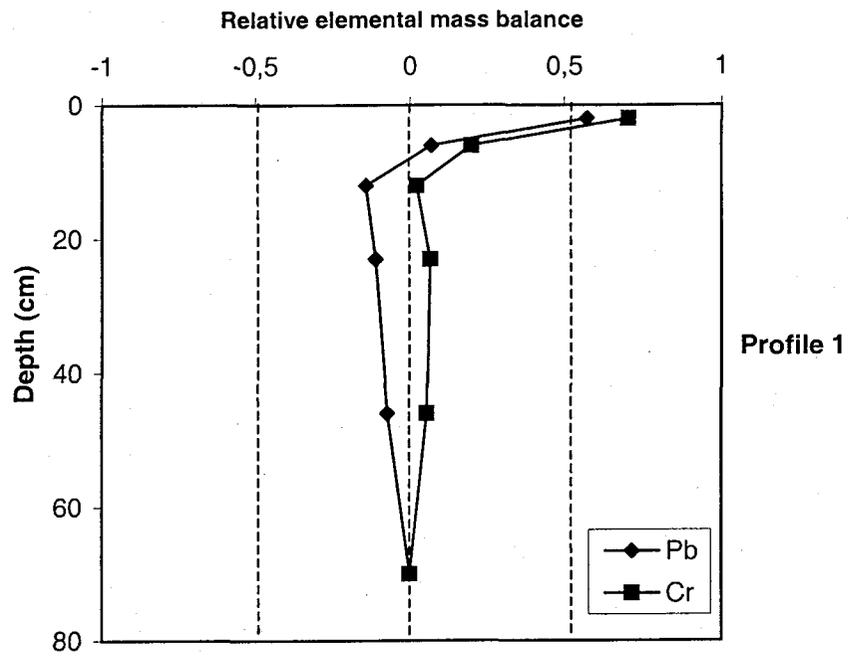


Figure 4

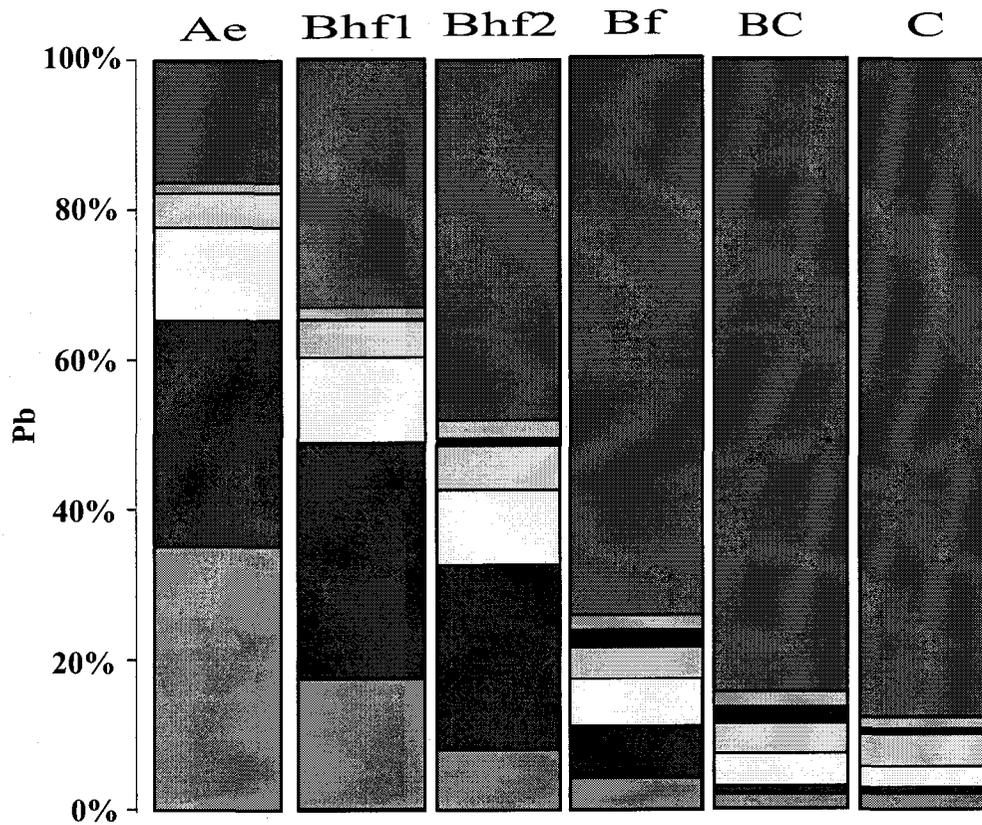
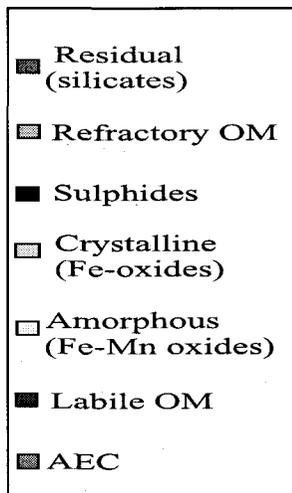


Figure 5.

Fraction



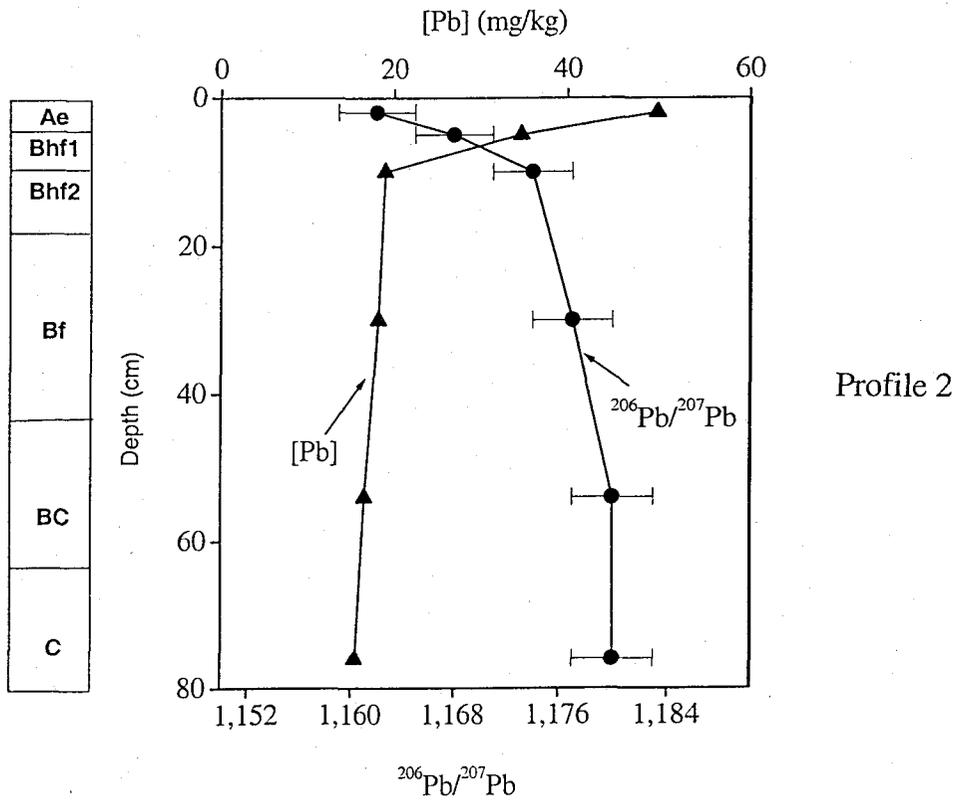
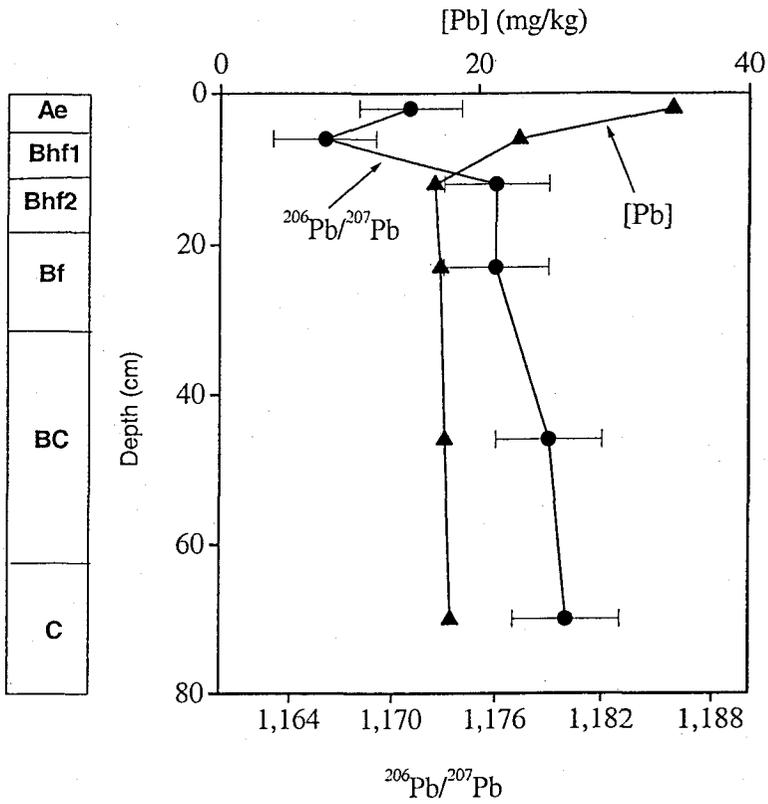
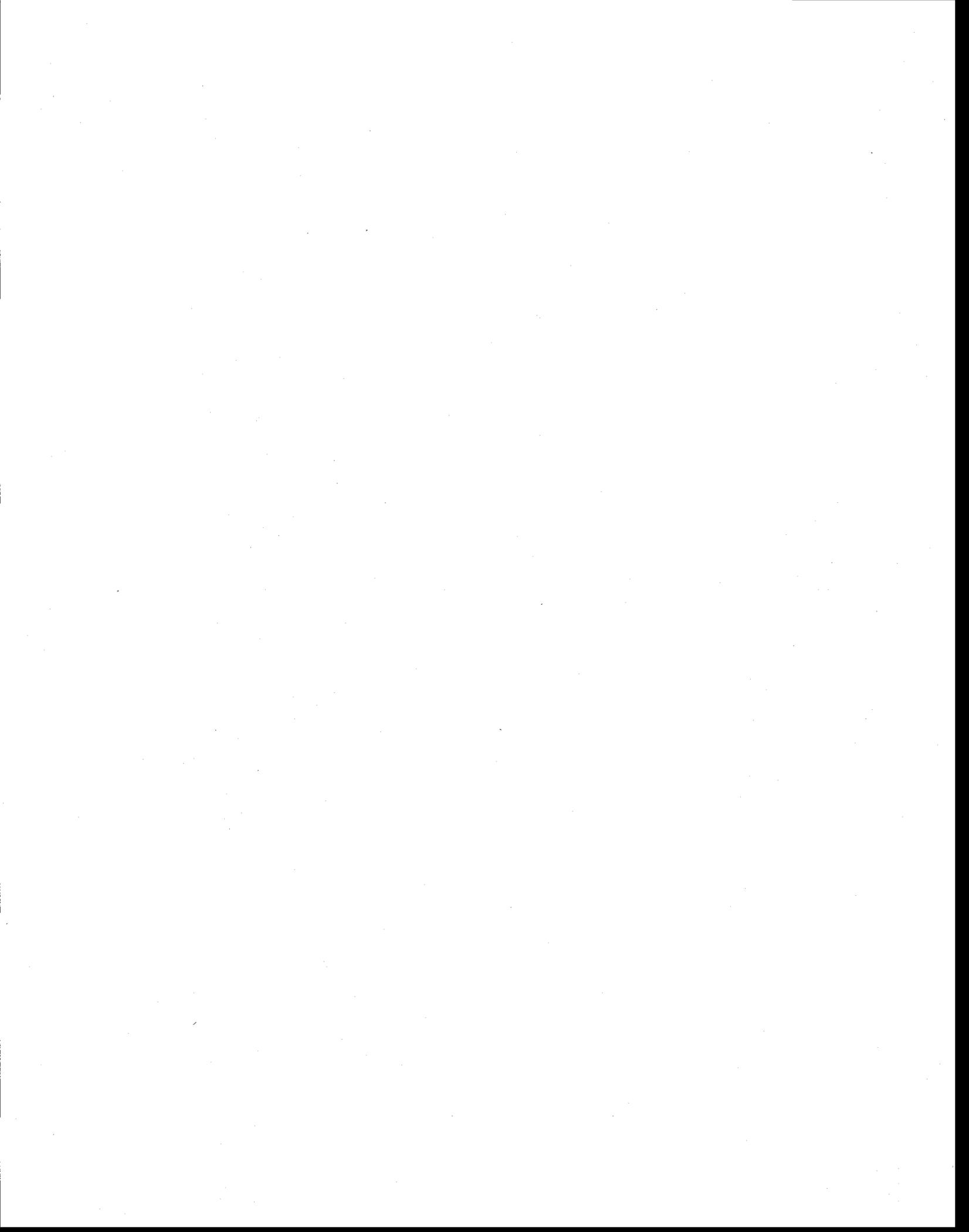


Figure 6



PARTIE III

CONCLUSIONS ET ANNEXES



CONCLUSIONS

Au terme de cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes concernant les sédiments du lac Clair:

Les sédiments carottés dans la partie la plus profonde du lac (26 m) couvrent près de 18 siècles d'accumulation sédimentaire et sont très peu affectés par la bioturbation. La plupart des éléments analysés révèlent la présence d'une composante anthropique qui serait apparue vers 1872.

Dans la section anthropique des sédiments, les fluctuations observées sur les profils des éléments majeurs reflètent essentiellement des variations du taux de sédimentation et de la provenance de particules de minéraux silicatés, suite à la culture et l'abandon des terres dans la vallée du Saint-Laurent.

L'ensemble des profils de métaux traces montrent que le lac Clair a reçu des quantités importantes de Pb, Zn et V depuis 1872 et que la distribution de ces métaux, dans la colonne sédimentaire, est fortement corrélée à la présence de phases sulfurées stables.

Dans le cas du Pb, son accumulation se fait principalement par adsorption sur les particules sédimentaires. La diffusion moléculaire y contribue pour moins de 2,5% du flux d'accumulation total actuel. Cette faible contribution est en accord avec celles rapportées pour d'autres lacs à pH neutre à alcalin.

Compte tenu de la faible mobilité du Pb dans les sédiments étudiés et de la très faible bioturbation dans la partie profonde du lac, les variations de concentrations et des rapports isotopiques de Pb, observées sur les profils géochimiques, reflètent vraisemblablement l'évolution de la contamination du bassin du lac Clair par des sources atmosphériques diffuses.

Les sources anthropiques du Pb déposé avant 1894 sont associées au transport éolien de particules de minéraux silicatés, suite à l'établissement et au développement de

petits villages et de l'agriculture dans la vallée du Saint-Laurent.

La majorité du Pb accumulé entre 1894 et 1937 proviendrait de la combustion de charbons, alors que les fortes augmentations enregistrées après 1937 reflètent surtout l'introduction des additifs d'alkyles de Pb dans les carburants utilisés au Canada et aux États-Unis. La baisse des concentrations notées au cours des deux dernières décennies reflète essentiellement l'efficacité des lois canadienne et américaine interdisant l'utilisation des additifs de Pb dans les carburants. Toutefois, les concentrations actuelles sont encore beaucoup plus élevées que le bruit de fond préanthropique. Entre 1872 et 1996, les sédiments de la partie profonde du lac ont reçu près de $2,07 \text{ g/m}^2$ de Pb, $1,1 \text{ g/m}^2$ de Zn et $0,21 \text{ g/m}^2$ de V.

Malgré de légères dissimilitudes, probablement reliées à une perturbation de la forêt vers 1945 et/ou à la physiologie des arbres, le signal géochimique du Pb dans les sédiments et son évolution dans les cernes de croissance des arbres du bassin versant du lac Clair reflètent principalement l'introduction et le retrait du Pb dans les carburants utilisés en Amérique du Nord. Les correspondances existant entre les deux registres suggèrent que l'approche dendrogéochimique peut être considérée comme un complément important à la géochimie sédimentaire souvent utilisée dans le monitoring historique de la contamination des écosystèmes forestiers par des sources anthropiques. À condition, de choisir les bonnes essences d'arbre (bois dur, faible perméabilité radiale) de préférence les conifères et des éléments à faible translocation radiale comme le Pb.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées à partir de l'étude des sols:

Les sols du bassin versant du lac Clair se sont considérablement appauvris en cations basiques Ca, K et Mg au cours des derniers 11 000 ans, suite à l'altération des minéraux silicatés primaires. L'altération des minéraux se manifeste dans l'horizon Ae par une diminution de volume. Ces réactions d'altération contribuent à neutraliser une partie des retombées atmosphériques acides et sont responsables du pH relativement neutre des eaux du lac Clair qui contraste fortement avec celui des précipitations.

Les taux d'altération historique calculés pour les derniers 11 000 ans varient entre 2,2 et 3,8 kg/ha/an pour Ca, entre 3,5 et 4,5 kg/ha/an pour K et entre 0,6 et 0,8 kg/ha/an pour Mg. Compte tenu de la faible dimension des réservoirs échangeables de Ca, K et Mg présents dans les sols étudiés, le rendement à long terme de la forêt et le pouvoir tampon de ces sols pourraient être affectés dans un futur relativement proche si la quantité de polluants acidifiant se maintient ou augmente. Une telle situation pourrait également avoir des répercussions sur le pH du lac, avec tous les impacts négatifs que cela impliquerait pour la faune et la flore lacustre.

Enfin, les bilans élémentaires révèlent que les sols étudiés ont reçu entre 1,24 et 1,8 g/m² de Pb au cours des 127 années de contamination anthropique. Ces quantités sont similaires à celles accumulées dans les sédiments du lac Clair au cours de la même période.

ANNEXES



ANNEXE A

Données chronologiques ^{210}Pb et ^{137}Cs des sédiments du lac Clair (en supplément aux chapitres 1 et 2).

ANNEXE A

Carotte A (1996)

Échantillon	Profondeur (cm)	¹³⁷ Cs (Bq/g)	²¹⁰ Pb total (Bq/g)	Excès ²¹⁰ Pb (Bq/g)	Âge modèle CFCS
LC-A1	0,25	0,243	7,42	7,40	1992
LC-A2	0,75	0,253		6,49	1989
LC-A3	1,25	0,262	5,59	5,58	1985
LC-A4	1,75	0,305		4,93	1981
LC-A5	2,25	0,347	4,29	4,27	1975
LC-A6	2,75	0,309		3,89	1970
LC-A7	3,25	0,271		3,51	1963
LC-A8	3,75	0,223		2,99	1956
LC-A9	4,38	0,174	2,48	2,46	1945
LC-A10	5	0,133		1,98	1937
LC-A11	5,5	0,091	1,52	1,50	1930
LC-A12	6	0,078		1,40	1923
LC-A13	6,5	0,064	1,30	1,29	1916
LC-A14	7	0,069		1,07	1909
LC-A15	7,5	0,074	0,87	0,85	1901
LC-A16	8	0,066		0,62	1894
LC-A17	8,5	0,057	0,39	0,38	1887
LC-A18	9	0,048		0,31	1880
LC-A19	9,5	0,039	0,26	0,24	1872

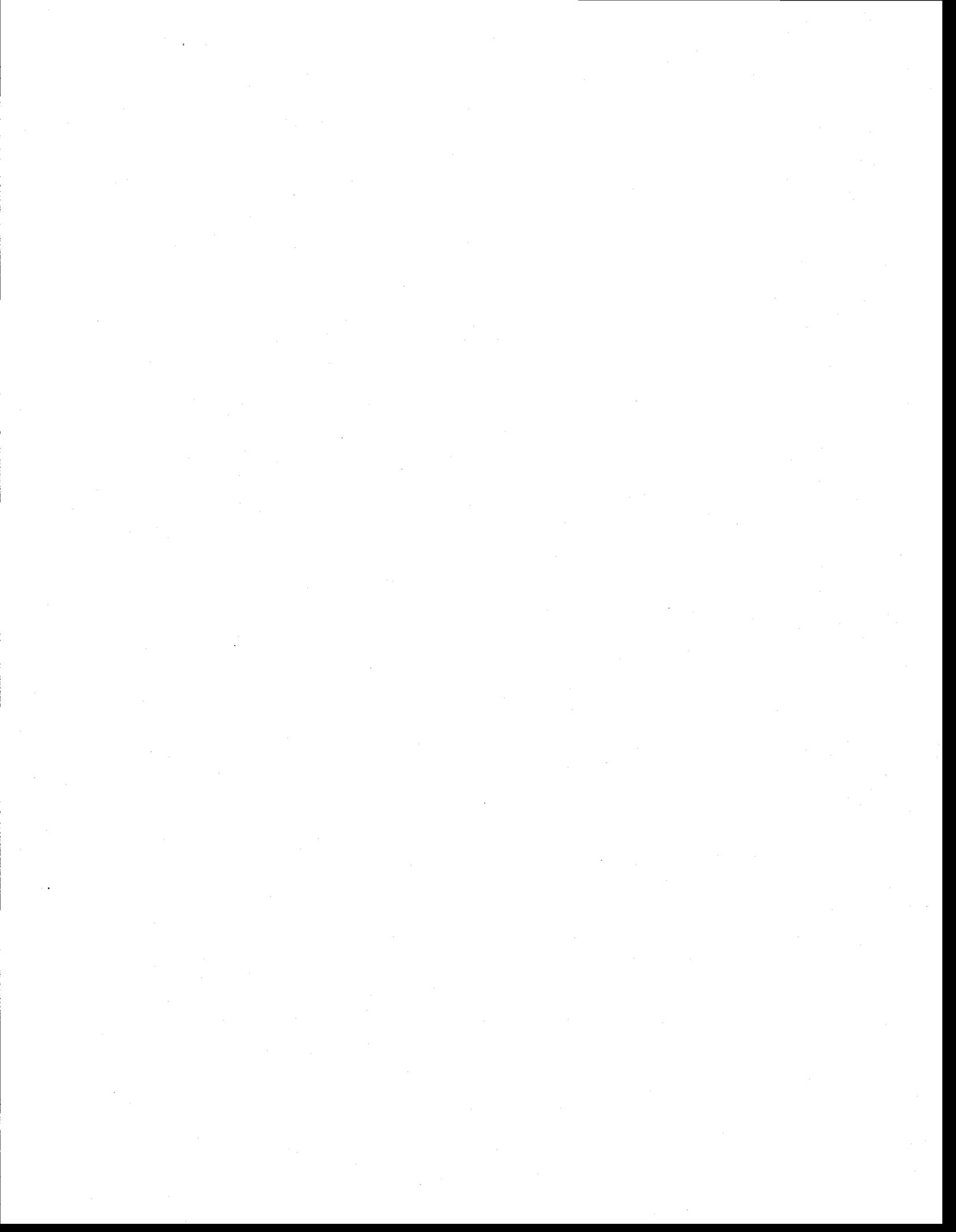
Carotte B (1996)

LC-B1	0,25	0,244	7,27	7,27	1992
LC-B2	0,75	0,283		6,82	1989
LC-B3	1,25	0,321	6,41	6,37	1986
LC-B4	1,75	0,33		5,87	1981
LC-B5	2,25	0,338	5,38	5,36	1977
LC-B6	2,75	0,45		4,56	1973
LC-B7	3,25	0,562	3,76	3,75	1967
LC-B8	3,75	0,402		3,15	1962
LC-B9	4,25	0,241	2,56	2,54	1954
LC-B10	4,75	0,205		2,45	1946
LC-B11	5,25	0,169	2,37	2,35	1941
LC-B12	5,75	0,146		2,03	1934
LC-B13	6,25	0,122	1,74	1,71	1927
LC-B14	6,75	0,104		1,53	1920
LC-B15	7,25	0,086	1,38	1,35	1911
LC-B16	7,75	0,069	0,83	0,80	1904
LC-B17	8,25	0,066		0,66	1897
LC-B18	8,75	0,063	0,53	0,51	1890
LC-B19	9,25	0,056		0,42	1883
LC-B20	9,75	0,049	0,35	0,33	1877

ANNEXE A

Carotte C (1999)

Échantillon	Profondeur (cm)	¹³⁷ Cs (Bq/g)	²¹⁰ Pb total (Bq/g)	Excès ²¹⁰ Pb (Bq/g)	Âge modèle CFCS
LC-C1	0,25	0,12	4,04	4,04	Bioturbation
LC-C2	0,75	0,11	3,94	3,95	Bioturbation
LC-C3	1,25	0,13	4,05	4,05	Bioturbation
LC-C5	2,25	0,15	4,10	4,10	Bioturbation
LC-C7	3,25	0,16	4,04	4,04	Bioturbation
LC-C9	4,25	0,16	3,43	3,44	Bioturbation
LC-C11	5,25	0,17	3,11	3,10	1927
LC-C13	6,25	0,26	1,72	1,71	1913
LC-C15	7,25	0,17	1,16	1,15	1898
LC-C17	8,25	0,08	0,68	0,67	1884
LC-C19	9,25	0,06	0,37	0,37	1870
LC-C20	9,75	0,05	0,28	0,28	1855



ANNEXE B

Analyses élémentaires des eaux profondes et des fluides interstitiels des sédiments du lac Clair (en supplément au chapitre 1).

ANNEXE B

Site 1 (à 26 m)

Profondeur	pH	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	Fe	Mn	Ca	Mg	Pb
(cm)		(μM)	(μM)	(mM)	(mM)	(mM)	(mM)	(μg/l)
-4,5	6,2	43,96	0,01	0,0019	0,0018	0,06	0,02	0,64
-3,5	6,15	44,86	0,01	0,0029	0,0018	0,06	0,02	1,08
-2,5	6,13	45,09	0,06	0,0031	0,0021	0,06	0,02	0,71
-1,5	6,13	48,01	0,06	0,0062	0,0025	0,06	0,02	0,60
-0,5	6,44	75,16	0,7	0,1975	0,0093	0,07	0,02	0,66
0,5	6,61	1,86	4,01	0,2224	0,0146	0,09	0,02	0,35
1,5	6,61	1,86	4,41	0,2374	0,0157	0,10	0,03	0,40
2,5	6,63	0,53	1,32	0,2644	0,0162	0,10	0,03	0,50
3,5	6,63	1,96	0,54	0,2859	0,0167	0,11	0,03	0,72
4,5	6,64	0,41	0,56	0,3022	0,0173	0,12	0,03	0,92
5,5	6,65	1,69	0,49	0,3107	0,0178	0,12	0,03	0,55
6,5	6,65	0,89	0,65	0,3446	0,0191	0,14	0,03	0,66
7,5	6,65	3,33	0,58	0,3517	0,0193	0,14	0,03	0,73
8,5	6,65	2,32	0,4	0,3660	0,0194	0,14	0,04	0,60
9,5	6,63	1,80	0,56	0,3776	0,0199	0,15	0,04	0,54

Site 2 (à 22 m)

Profondeur	pH	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	Fe	Mn	Pb
(cm)		(μM)	(μM)	(mM)	(mM)	(μg/l)
-4,5	6,39	41,12	0,002	0,0090	0,0005	0,01
-3,5	6,35	41,85	0,001	0,0089	0,0004	0,05
-2,5	6,32	41,12	0,004	0,0117	0,0009	0,02
-1,5	6,31	40,49	0,109	0,0149	0,0026	0,11
-0,5	6,34	36,33	0,142	0,0285	0,0061	0,07
0,5	6,33	16,14	0,730	0,0542	0,0087	0,15
1,5	6,41	11,55	0,896	0,0594	0,0118	0,17
2,5	6,59	11,87	0,679	0,0645	0,0138	0,2
3,5	6,68	7,81	0,380	0,0656	0,0146	0,34
4,5	6,64	6,45	0,274	0,0661	0,0146	0,44
5,5	6,61	4,58	0,248	0,0712	0,0154	0,63
6,5	6,65	3,64	0,224	0,0731	0,0151	0,85
7,5	6,74	3,96	0,150	0,0779	0,0149	1,15
8,5	6,69	3,64	0,114	0,0781	0,0146	1,01
9,5	6,66	4,06	0,021	0,0795	0,0145	1,29

ANNEXE C

Analyses totales des éléments majeurs contenus dans les sédiments du lac Clair (en supplément au chapitre 1).

ANNEXE C

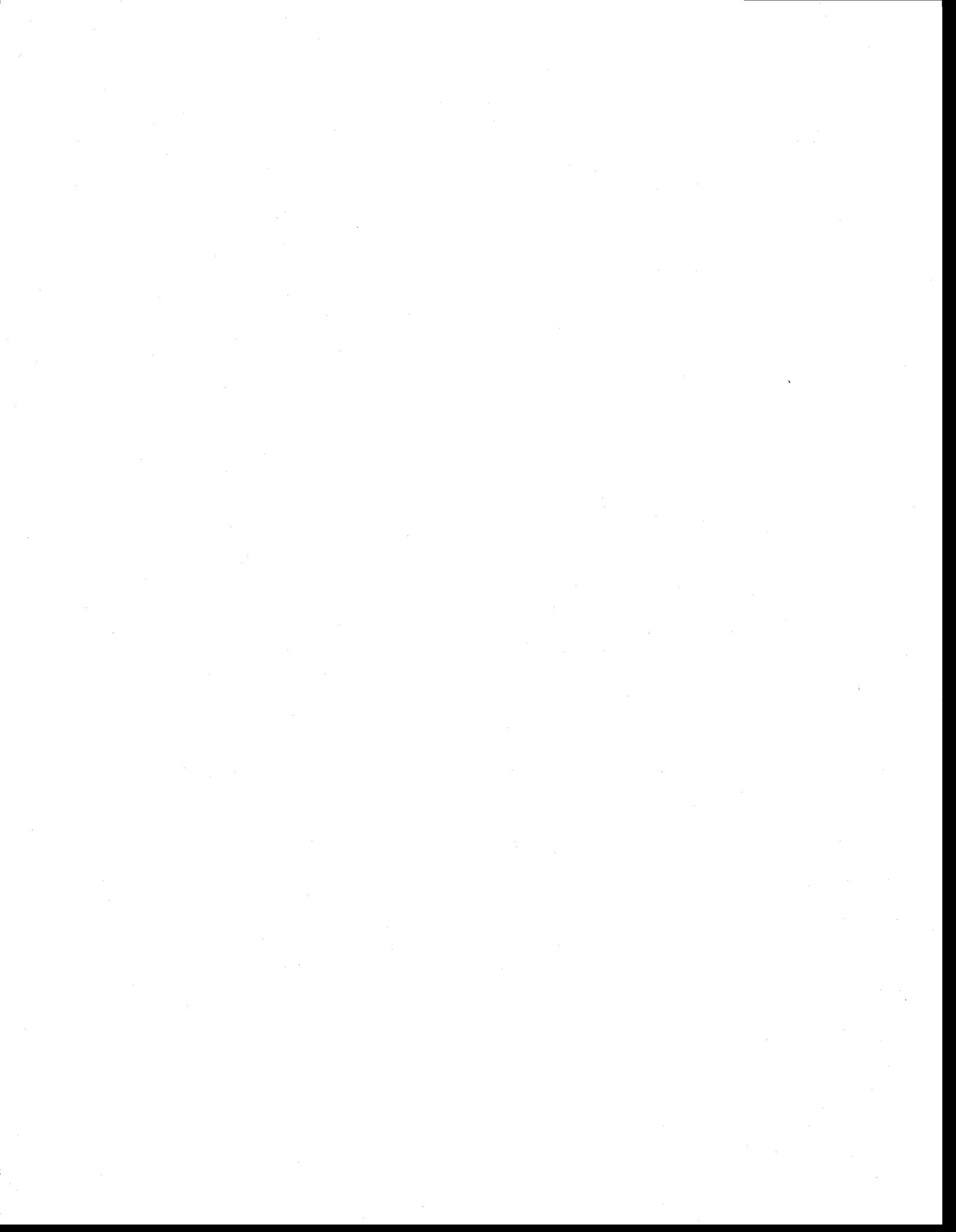
Carotte A (1996)

Échantillon	Profondeur (cm)	PAF (% poids)	SiO ₂ (% poids)	TiO ₂ (% poids)	Al ₂ O ₃ (% poids)	MgO (% poids)
LC-A1	0,25	44,33	45,94	0,08	3,60	0,18
LC-A2	0,75	44,93	45,36	0,07	3,55	0,18
LC-A3	1,25	42,73	48,02	0,08	3,64	0,18
LC-A4	1,75	42,19	48,96	0,08	3,74	0,19
LC-A5	2,25	41,78	49,14	0,08	3,83	0,20
LC-A6	2,75	41,27	50,19	0,08	3,89	0,21
LC-A7	3,25	40,96	49,27	0,10	3,94	0,21
LC-A8	3,75	40,27	49,74	0,08	4,09	0,22
LC-A9	4,38	40,44	51,42	0,09	3,99	0,22
LC-A10	5	39,68	50,47	0,07	4,23	0,22
LC-A11	5,5	40,48	49,84	0,09	4,27	0,22
LC-A12	6	40,90	49,65	0,08	4,27	0,22
LC-A13	6,5	41,40	48,96	0,08	4,16	0,20
LC-A14	7	41,17	48,11	0,07	4,31	0,19
LC-A15	7,5	42,76	46,66	0,07	4,29	0,17
LC-A16	8	43,19	47,62	0,07	4,31	0,14
LC-A17	8,5	42,89	47,79	0,06	4,26	0,15
LC-A18	9	42,40	48,96	0,06	4,11	0,14
LC-A19	9,5	41,71	50,84	0,06	3,91	0,14
LC-A20	10	42,64	47,29	0,05	3,61	0,12
LC-A21	10,5	41,08	50,48	0,06	3,78	0,13
LC-A22	11,25	40,23	52,00	0,05	3,92	0,14
LC-A23	12,25	39,65	53,26	0,06	3,92	0,13
LC-A24	13,25	39,38	53,76	0,11	3,98	0,13
LC-A25	14,25	39,92	51,21	0,05	3,85	0,13
LC-A26	15,25	41,00	52,17	0,05	4,00	0,14
LC-A27	16,25	42,21	50,53	0,06	4,32	0,14
LC-A28	17,25	43,12	48,37	0,06	4,22	0,14
LC-A29	18,25	42,55	50,62	0,06	4,39	0,14
LC-A30	19,25	42,34	49,36	0,06	4,35	0,14
LC-A31	20,25	41,94	49,25	0,06	4,20	0,13
LC-A32	22,25	41,48	51,45	0,06	4,22	0,13
LC-A33	24,25	40,74	52,39	0,06	4,21	0,14
LC-A34	26,25	40,55	51,74	0,06	3,72	0,12
LC-A35	28,25	39,74	52,41	0,06	4,08	0,13
LC-A36	30,25	40,12	53,27	0,06	4,04	0,13
LC-A37	32,25	39,72	53,34	0,06	4,08	0,13
LC-A38	34,25	37,96	55,36	0,06	3,92	0,12
LC-A39	36,25	37,67	56,22	0,05	3,67	0,12
LC-A40	38,25	37,89	55,98	0,06	4,01	0,14
LC-A41	40,25	37,64	56,14	0,06	3,85	0,13
LC-A42	42,25	37,94	54,29	0,06	3,96	0,14
LC-A43	44,25	38,62	54,98	0,05	3,36	0,11
LC-A44	46,25	38,05	54,65	0,06	3,78	0,13
LC-A45	48,25	37,90	54,47	0,06	3,88	0,14

ANNEXE C

Carotte A (1996)

FeO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Somme
(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)
2,61	0,05	0,57	0,13	0,24	0,47	98,19
2,63	0,05	0,57	0,13	0,24	0,44	98,14
2,89	0,05	0,57	0,13	0,24	0,44	98,97
2,98	0,05	0,58	0,14	0,25	0,44	99,59
2,97	0,05	0,60	0,14	0,26	0,45	99,51
2,94	0,05	0,61	0,14	0,27	0,45	100,09
2,81	0,05	0,62	0,14	0,27	0,47	98,84
2,58	0,05	0,62	0,15	0,28	0,48	98,57
2,53	0,05	0,63	0,15	0,28	0,51	100,30
2,57	0,05	0,65	0,15	0,29	0,53	98,91
2,83	0,05	0,66	0,16	0,30	0,53	99,42
2,74	0,05	0,66	0,15	0,30	0,56	99,59
2,70	0,06	0,66	0,15	0,28	0,59	99,23
2,73	0,06	0,72	0,14	0,26	0,63	98,39
2,81	0,07	0,76	0,14	0,24	0,63	98,60
2,47	0,05	0,51	0,12	0,20	0,62	99,30
2,02	0,06	0,72	0,11	0,19	0,61	98,85
1,71	0,06	0,69	0,10	0,18	0,57	98,97
1,63	0,05	0,66	0,11	0,18	0,55	99,84
1,32	0,05	0,60	0,09	0,15	0,47	96,39
1,29	0,05	0,61	0,09	0,16	0,49	98,20
1,26	0,05	0,64	0,09	0,17	0,51	99,07
1,19	0,05	0,63	0,10	0,17	0,50	99,66
1,15	0,05	0,64	0,10	0,17	0,50	99,95
1,08	0,04	0,61	0,09	0,16	0,48	97,63
1,07	0,04	0,62	0,09	0,16	0,50	99,85
1,14	0,05	0,67	0,09	0,17	0,54	99,93
1,11	0,05	0,66	0,09	0,17	0,53	98,52
1,09	0,05	0,68	0,09	0,18	0,57	100,42
1,07	0,05	0,68	0,10	0,18	0,57	98,88
1,02	0,04	0,65	0,09	0,17	0,56	98,12
1,00	0,04	0,66	0,10	0,17	0,57	99,88
1,03	0,04	0,66	0,10	0,19	0,56	100,13
0,91	0,04	0,59	0,09	0,16	0,51	98,50
0,95	0,04	0,66	0,10	0,17	0,57	98,91
0,90	0,04	0,66	0,14	0,17	0,61	100,14
0,89	0,04	0,66	0,10	0,17	0,59	99,78
0,85	0,04	0,64	0,11	0,17	0,59	99,82
0,81	0,04	0,61	0,10	0,16	0,55	99,99
0,94	0,04	0,69	0,11	0,18	0,62	100,65
0,84	0,04	0,66	0,11	0,17	0,61	100,23
0,89	0,04	0,70	0,13	0,20	0,63	98,98
0,74	0,03	0,59	0,10	0,16	0,54	99,29
0,85	0,04	0,69	0,13	0,18	0,62	99,18
0,88	0,04	0,71	0,12	0,19	0,63	99,02



ANNEXE D

Analyses totales du soufre et des éléments traces contenus dans les sédiments du lac Clair
(en supplément aux chapitres 1 et 2).

ANNEXE D

Carotte A, 1996 (attaque totale)

Échantillon	Profondeur (cm)	S (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	V (ppm)	Se (ppm)
LC-A1	0,25	12248,77	399,37	285,95	71,36	7,66
LC-A2	0,75	13020,14	392,81	301,50	72,13	6,84
LC-A3	1,25	14978,65	509,15	329,99	84,19	6,97
LC-A4	1,75	15401,27	538,91	314,73	84,51	6,76
LC-A5	2,25	14926,38	623,08	347,36	89,64	7,46
LC-A6	2,75	14017,38	561,33	301,76	75,72	6,69
LC-A7	3,25	12514,70	586,16	335,89	79,23	6,89
LC-A8	3,75	10440,31	511,38	261,17	61,62	6,92
LC-A9	4,38	9946,78	450,92	287,20	52,47	6,30
LC-A10	5	10462,08	410,92	272,81	45,84	6,94
LC-A11	5,5	12236,79	416,90	299,62	46,83	6,89
LC-A12	6	10902,52	403,74	283,24	43,05	6,97
LC-A13	6,5	10500,74	336,27	255,30	37,02	6,94
LC-A14	7	9562,59	231,40	199,40	33,44	5,88
LC-A15	7,5	8163,52	161,60	172,10	30,74	5,00
LC-A16	8	7433,12	89,82	162,78	31,15	3,65
LC-A17	8,5	5722,19	63,16	121,02	24,40	3,08
LC-A18	9	5024,34	46,57	95,00	21,94	2,79
LC-A19	9,5	4868,30	41,92	83,92	21,45	2,63
LC-A20	10	3986,16	24,20	71,94	17,81	2,24
LC-A21	10,5	4051,77	23,63	76,84	19,07	2,39
LC-A22	11,25	3919,70	17,57	67,51	17,17	2,18
LC-A23	12,25	3592,39	19,54	81,85	16,68	2,49
LC-A24	13,25	3432,26	29,39	120,65	29,18	6,94
LC-A25	14,25	3239,92	13,94	181,44	14,69	1,78
LC-A26	15,25	3329,06	12,53	62,75	15,05	1,78
LC-A27	16,25	3517,53	16,51	65,29	16,93	1,95
LC-A28	17,25	3560,40	15,65	71,19	16,80	2,22
LC-A29	18,25	3701,84	13,50	71,71	17,42	2,43
LC-A30	19,25	3654,07	14,84	77,50	17,48	2,31
LC-A31	20,25	3457,34	13,65	77,12	17,02	2,23
LC-A32	22,25	3541,12	16,43	85,44	17,23	2,30
LC-A33	24,25	3534,05	15,10	86,61	17,52	2,30
LC-A34	26,25	3198,72	15,07	88,12	15,94	1,87
LC-A35	28,25	3568,44	12,01	87,80	16,45	1,96
LC-A36	30,25	3625,75	10,78	82,90	17,49	2,29
LC-A37	32,25	3610,51	10,63	87,34	17,74	2,04
LC-A38	34,25	3498,00	13,48	86,81	17,49	2,24
LC-A39	36,25	3205,10	12,46	71,74	16,13	1,91
LC-A40	38,25	3634,68	15,38	81,04	17,47	1,56
LC-A41	40,25	3452,56	9,60	73,82	17,70	1,92
LC-A42	42,25	3437,68	9,44	85,21	18,38	1,90
LC-A43	44,25	2940,13	6,60	68,51	16,17	1,87
LC-A44	46,25	3400,00	8,23	94,97	18,93	2,32
LC-A45	48,25	3541,85	7,76	83,13	19,90	2,23

ANNEXE D

Carotte C , 1999 (attaque totale)

Échantillon	Profondeur (cm)	S (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	V (ppm)
LCA-1	0,25	4297,40	147,30	198,50	40,30
LCA-2	0,75	4154,00	166,20	198,20	42,10
LCA-3	1,25	3446,10	157,80	175,80	36,10
LCA-4	1,75	4727,80	204,10	217,30	49,30
LCA-5	2,25	4190,20	196,10	192,70	44,20
LCA-6	2,75	4021,10	178,20	183,60	41,70
LCA-7	3,25	4434,20	196,90	206,90	46,70
LCA-8	3,75	4272,30	202,80	217,50	44,90
LCA-9	4,25	4663,10	230,40	248,10	48,70
LCA-10	4,75	4619,90	234,50	242,40	49,90
LCA-11	5,25	4845,70	234,70	237,20	50,60
LCA-12	5,75	5709,70	266,90	232,40	54,50
LCA-13	6,25	6676,80	311,70	244,60	61,80
LCA-14	6,75	6459,10	278,50	222,20	54,90
LCA-15	7,25	6148,50	252,00	220,20	47,30
LCA-16	7,75	5529,90	194,30	203,00	37,40
LCA-17	8,25	5479,80	158,60	188,30	31,70
LCA-18	8,75	5353,30	116,10	169,70	26,70
LCA-19	9,25	4589,00	78,20	141,40	24,30
LCA-20	9,75	4591,60	56,00	122,80	23,50
LCA-21	10,5	4787,20	35,70	96,40	20,70
LCA-22	11,5	3405,20	24,90	67,80	20,80
LCA-23	12,5	2188,80	25,30	38,60	14,30
LCA-24	13,5	2561,20	25,10	42,50	15,20
LCA-25	14,5	2241,60	24,80	42,90	12,70
LCA-26	15,5	2474,90	25,10	48,50	15,10
LCA-27	16,5	2008,60	25,10	32,00	12,00
LCA-28	17,5	2618,80	25,10	55,70	15,40
LCA-29	18,5	2541,10	24,90	51,90	14,60
LCA-30	19,5	1945,50	24,90	41,50	10,40
LCA-31	20,5	1967,30	24,80	46,70	10,30
LCA-32	21,5	1887,70	25,10	40,70	9,40
LCA-33	22,5	2215,90	25,00	45,00	10,80
LCA-34	23,5	2234,10	25,00	47,30	11,30
LCA-35	24,5	1707,00	25,10	36,90	8,60
LCA-36	25,5	2095,00	25,00	45,80	10,70
LCA-37	26,5	2022,50	25,10	40,50	10,70
LCA-38	27,5	2303,00	25,00	41,50	13,20
LCA-39	28,5	2031,30	25,30	41,10	13,30
LCA-40	29,5	2468,70	25,00	48,60	14,50

ANNEXE D

Carotte A (attaque partielle)

Échantillon	Profondeur (cm)	S (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	V (ppm)
LC-A1	0,25	1446,70	373,60	270,37	57,30
LC-A2	0,75	1507,74	415,50	288,24	63,52
LC-A3	1,25	1337,12	442,17	282,54	64,56
LC-A4	1,75	1438,75	524,88	300,66	73,00
LC-A5	2,25	1285,57	574,89	306,38	74,16
LC-A6	2,75	1140,20	533,50	277,32	66,39
LC-A7	3,25	873,00	495,26	236,55	58,92
LC-A8	3,75	836,63	471,29	236,62	51,23
LC-A9	4,38	698,22	433,39	266,05	43,44
LC-A10	5	701,69	386,36	252,31	36,12
LC-A11	5,5	540,08	358,63	252,42	33,08
LC-A12	6	661,51	374,32	257,30	34,27
LC-A13	6,5	520,52	307,86	220,73	27,15
LC-A14	7	704,33	212,36	190,51	26,87
LC-A15	7,5	680,02	153,45	147,55	22,33
LC-A16	8	536,22	75,64	148,72	23,91
LC-A17	8,5	470,36	60,27	94,55	18,03
LC-A18	9	425,00	35,88	64,83	15,19
LC-A19	9,5	354,11	31,34	61,98	15,25
LC-A20	10	307,56	22,37	59,39	13,90
LC-A21	10,5	264,47	19,78	59,63	12,67
LC-A22	11,25	273,67	15,13	53,29	11,87
LC-A23	12,25	239,84	15,79	52,50	11,55
LC-A24	13,25	217,61	17,52	51,23	11,04

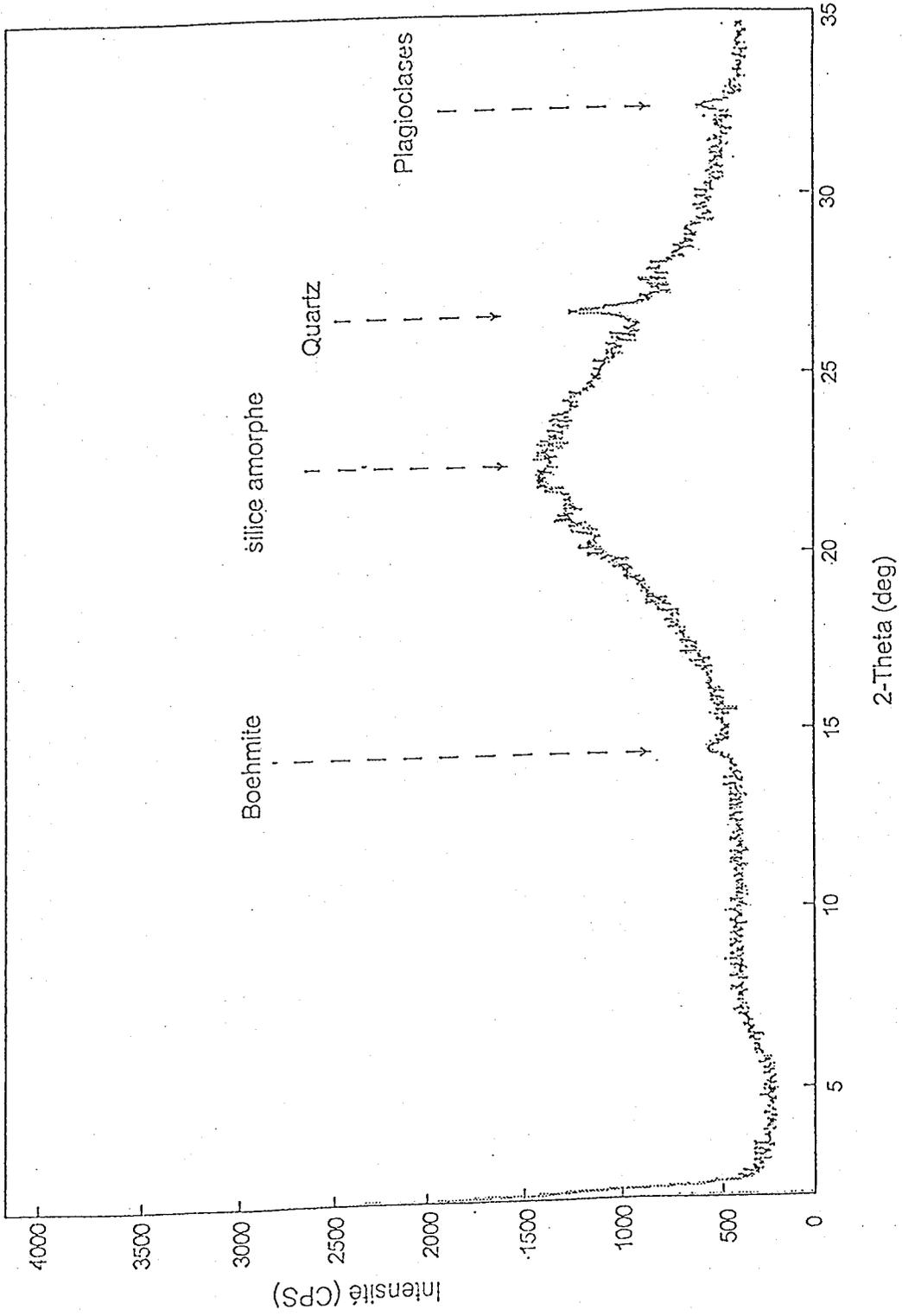
Carotte B, 1996 (attaque totale)

LC-B1	0,25	12498,50	367,27	286,15	67,25
LC-B2	0,75	13187,47	383,39	384,32	72,73
LC-B3	1,25	13950,10	401,17	328,15	83,37
LC-B4	1,75	15111,39	471,29	383,14	86,28
LC-B5	2,25	14548,90	548,40	372,07	94,35
LC-B6	2,75	13997,01	612,16	355,48	96,85
LC-B7	3,25	12406,08	600,78	330,33	90,09
LC-B8	3,75	12213,79	508,87	347,41	80,01
LC-B9	4,25	8964,16	465,88	251,42	63,10
LC-B10	4,75	7604,56	415,26	292,87	57,44
LC-B11	5,25	8598,92	376,04	324,94	45,79
LC-B12	5,75	10025,87	327,86	242,55	42,69
LC-B13	6,25	9790,91	295,55	203,77	43,44
LC-B14	6,75	7982,63	306,70	250,66	45,34
LC-B15	7,25	7035,80	291,40	237,76	39,70
LC-B16	7,75	7571,64	223,32	228,72	41,33
LC-B17	8,25	7189,27	151,02	168,94	36,16
LC-B18	8,75	7019,45	125,19	176,83	37,32
LC-B19	9,25	6801,19	67,59	168,61	32,25
LC-B20	9,75	5797,81	62,10	169,08	33,65
LC-B21	10,25	5443,57	59,86	118,89	29,24

ANNEXE E

Diffractogramme de l'échantillon LCA-11 illustrant la composition minéralogique des sédiments du lac Clair (en supplément au chapitre 1).

ANNEXE E



ANNEXE F

Analyses élémentaires (C, N et C/N) de la matière organique contenue dans les sédiments du lac Clair (en supplément au chapitre 1).

ANNEXE F

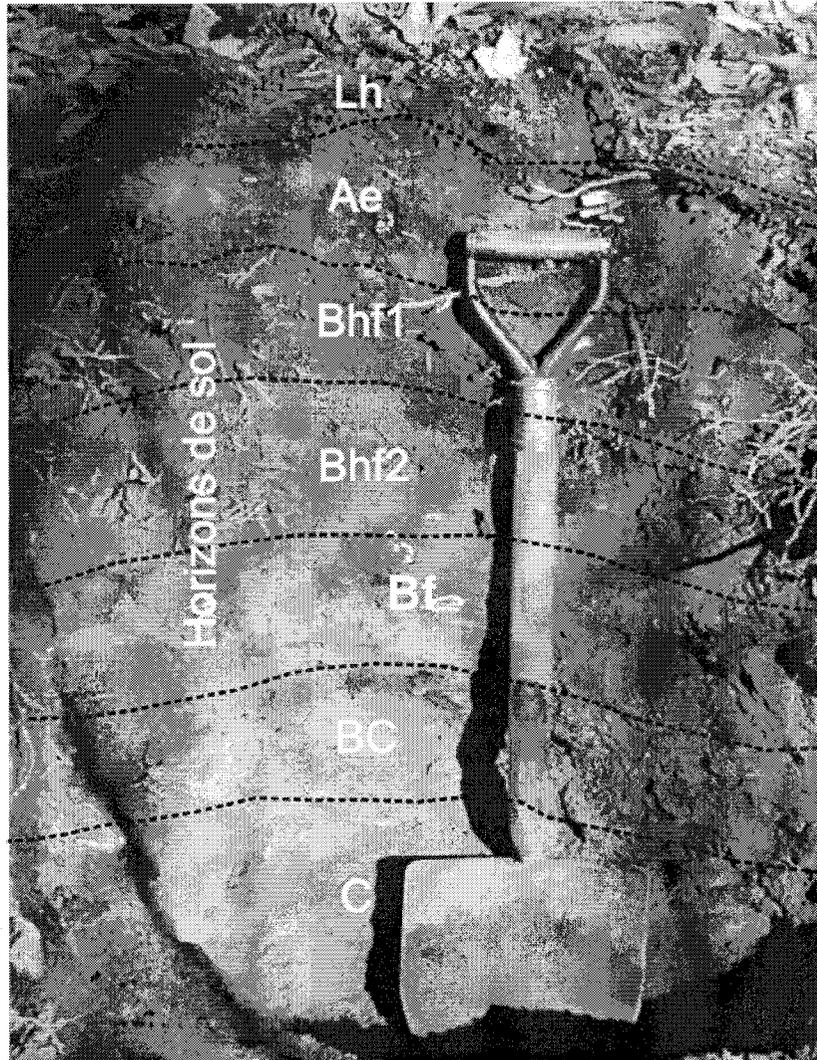
Carotte A (1996)

Échantillon	Profondeur (cm)	C (%)	N (%)	C/N
LC-A2	0,75	17,28	1,56	11,08
LC-A4	1,75	16,73	1,52	11,02
LC-A6	2,75	16,35	1,41	11,56
LC-A8	3,75	15,90	1,26	12,67
LC-A10	5	16,27	1,28	12,76
LC-A12	6	16,55	1,25	13,23
LC-A14	7	17,09	1,28	13,39
LC-A16	8	16,76	1,29	12,97
LC-A18	9	16,37	1,31	12,51
LC-A20	10	15,81	1,11	14,24
LC-A21	10,5	15,61	1,19	13,07
LC-A22	11,25	15,30	1,18	12,93
LC-A23	12,25	15,24	1,14	13,43
LC-A24	13,25	14,76	1,09	13,51
LC-A25	14,25	14,82	1,07	13,84
LC-A26	15,25	15,60	1,17	13,37
LC-A27	16,25	16,51	1,24	13,36
LC-A28	17,25	16,94	1,30	13,02
LC-A29	18,25	16,73	1,24	13,48
LC-A30	19,25	16,51	1,16	14,28
LC-A31	20,25	16,46	1,22	13,46
LC-A32	22,25	16,08	1,22	13,17
LC-A33	24,25	15,68	1,19	13,20
LC-A34	26,25	15,14	1,14	13,27
LC-A35	28,25	15,21	1,17	12,99
LC-A36	30,25	15,40	1,16	13,23
LC-A37	32,25	15,10	1,15	13,12
LC-A38	34,25	14,57	1,11	13,17
LC-A39	36,25	14,52	1,11	13,10
LC-A40	38,25	14,37	1,15	12,52
LC-A41	40,25	14,20	1,15	12,40
LC-A42	42,25	14,41	1,01	14,28
LC-A43	44,25	13,71	0,99	13,92
LC-A44	46,25	14,29	1,10	13,05
LC-A45	48,25	14,32	1,08	13,22

ANNEXE G

Profil de sol typique du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).

ANNEXE G

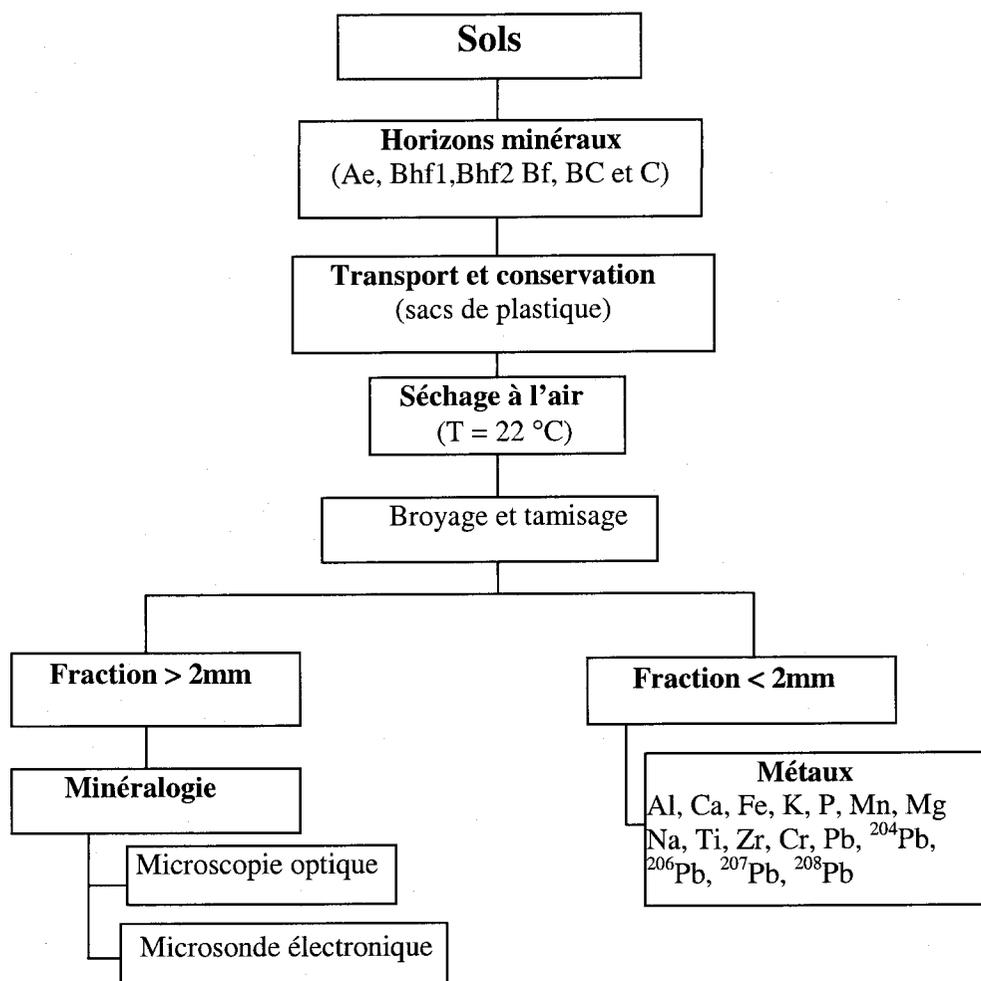


Notez l'abondance de racines dans les horizons Bhf1 et Bhf2. Ces racines sont en partie responsables de l'expansion volumétrique de ces horizons de sol (voir chapitre 3). Les horizons supérieurs, riches en matière organique et en composés amorphes de Fe et de Al, se distinguent par leur couleur brun foncé à noir qui contraste fortement avec les teintes plus claires des horizons minéraux inférieurs Bf, BC et C. Les limites entre les horizons ne sont représentées qu'à titre indicatif puisque, les limites réelles sont parfois mal définies et sinueuses.

ANNEXE H

Organigramme logique de la démarche méthodologique utilisée pour l'étude des sols du bassin du lac Clair (en supplément au chapitre 3).

ANNEXE H



ANNEXE I

Analyses élémentaires totales des sols du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).

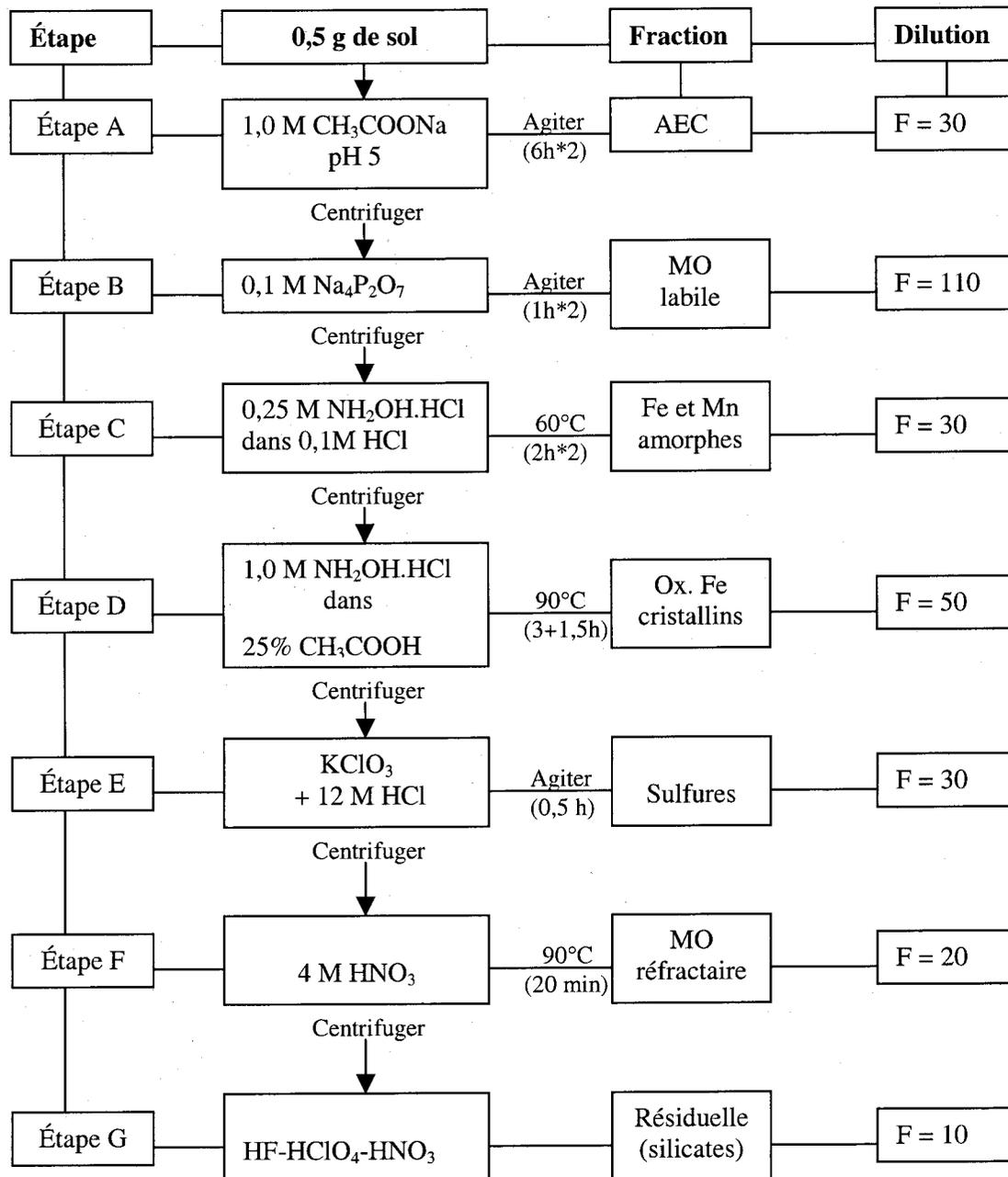
ANNEXE I

Horizon	Profondeur (cm)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	LOI	Total	Cr	Pb
		% pds	% pds	% pds	% pds	% pds	% pds	% pds	% pds	% pds	% pds	% pds	% pds	mg/kg	mg/kg
Profil 1															
Ae	2	68,87	0,70	11,32	3,11	0,03	0,16	1,98	2,80	2,28	0,15	9,06	100,47	158,70	34,50
Bhf1	6	57,48	0,81	9,98	5,36	0,03	0,24	1,54	2,15	2,00	0,24	19,76	99,62	109,90	23,10
Bhf2	12	51,90	0,57	13,89	4,46	0,06	0,44	1,64	2,15	2,05	0,29	23,02	100,47	83,90	16,60
Bf	23	65,24	0,49	13,91	3,72	0,05	0,55	1,95	2,83	3,01	0,21	8,54	100,51	86,90	17,10
BC	46	67,36	0,52	13,61	3,52	0,05	0,56	1,98	2,93	3,38	0,16	5,14	99,20	84,00	17,40
C	70	70,39	0,51	13,49	3,47	0,05	0,59	2,14	3,11	3,39	0,13	1,93	99,21	75,90	17,90
Profil 2															
Ae	2	65,71	0,85	10,37	4,15	0,05	0,34	1,54	2,25	2,91	0,15	12,32	100,64	167,00	50,00
Bhf1	5	60,20	0,80	10,96	5,18	0,06	0,39	1,54	2,17	2,62	0,19	16,12	100,25	150,50	34,80
Bhf2	10	56,11	0,76	13,08	5,25	0,07	0,47	1,57	2,14	2,57	0,19	17,79	100,01	94,10	19,00
Bf	30	62,61	0,83	13,63	4,64	0,07	0,67	2,00	2,65	3,02	0,26	8,52	98,91	90,70	18,20
BC	54	68,44	0,56	13,70	3,80	0,05	0,70	2,52	3,25	3,05	0,15	2,14	98,36	99,30	16,60
C	76	69,05	0,57	13,78	3,75	0,05	0,69	2,56	3,38	3,17	0,16	1,21	98,37	87,10	15,50
Gneiss du B.V.		72,5	0,37	13,7	2,79	0,048	0,69	1,88	3,31	2,96	0,09	1,09	99,44	15	13,6

ANNEXE J

Démarche méthodologique utilisée pour l'analyse séquentielle des sols du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3). AEC : adsorbé, échangeable, carbonates; MO : matière organique ; F : facteur de dilution avant analyse.

ANNEXE J



ANNEXE K

Extraction séquentielle des sols du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).

ANNEXE K

Profil 1						
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO
Fraction (AEC)	(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)
Horizon						
Ae	0,0100	0,0015	0,0945	0,0068	0,1413	0,0016
Bhf1	0,0100	0,0015	0,3185	0,0068	0,1618	0,0068
Bhf2	0,0343	0,0007	0,6993	0,0030	0,0518	0,0075
Bf	0,0318	0,0005	0,3652	0,0045	0,0289	0,0055
BC	0,0318	0,0005	0,1641	0,0077	0,0765	0,0011
C	0,0281	0,0005	0,1182	0,0071	0,0625	0,0012
Fraction (MO labile)						
Horizon						
Ae	0,1018	0,0559	0,2630	0,0020	1,0079	0,0015
Bhf1	0,1574	0,0812	1,0210	0,0039	1,9608	0,0066
Bhf2	0,4154	0,0601	2,8402	0,0036	2,0371	0,0130
Bf	0,3244	0,0268	1,2890	0,0030	0,6881	0,0045
BC	0,1334	0,0045	0,3337	0,0029	0,0601	0,0004
C	0,1404	0,0037	0,2100	0,0050	0,0409	0,0005
Fraction (Fe-Mn Amorphes)						
Horizon						
Ae	0,0175	0,0005	0,0413	0,0074	0,1305	0,0010
Bhf1	0,0318	0,0005	0,0610	0,0157	0,1440	0,0024
Bhf2	0,0624	0,0005	0,1566	0,0150	0,1076	0,0041
Bf	0,1928	0,0005	0,3938	0,0190	0,1312	0,0030
BC	0,1522	0,0008	0,2957	0,0459	0,1361	0,0018
C	0,1279	0,0009	0,2423	0,0445	0,1312	0,0019
Fraction (Fe cristallin)						
Horizon						
Ae	0,1112	0,0052	0,1405	0,0277	0,3158	0,0019
Bhf1	0,1377	0,0075	0,1886	0,0448	0,3207	0,0029
Bhf2	0,1181	0,0097	0,2085	0,0440	0,3298	0,0029
Bf	0,2112	0,0130	0,4448	0,1078	0,5098	0,0038
BC	0,2666	0,0225	0,3710	0,1727	0,5890	0,0044
C	0,2578	0,0236	0,3283	0,1645	0,5995	0,0043

ANNEXE K

CaO (% poids)	Na ₂ O (% poids)	K ₂ O (% poids)	P ₂ O ₅ (% poids)	Pb (mg/kg)	Cr (mg/kg)
0,0273	n.d.	0,0376	0,0275	0,58	0,40
0,0234	n.d.	0,0361	0,0275	0,24	0,40
0,0128	n.d.	0,0192	0,0275	0,04	0,40
0,0131	n.d.	0,0224	0,0275	0,02	0,40
0,0159	n.d.	0,0369	0,0275	0,01	0,62
0,0146	n.d.	0,0437	0,0275	0,01	0,53
0,0053	n.d.	0,0076	n.d.	0,13	0,08
0,0072	n.d.	0,0090	n.d.	0,11	0,08
0,0060	n.d.	0,0054	n.d.	0,03	0,08
0,0043	n.d.	0,0061	n.d.	0,01	0,08
0,0035	n.d.	0,0129	n.d.	0,00	0,08
0,0045	n.d.	0,0182	n.d.	0,00	0,08
0,0071	0,0117	n.d.	0,0426	0,20	0,66
0,0115	0,0118	n.d.	0,0461	0,11	0,76
0,0197	0,0084	n.d.	0,0495	0,05	0,47
0,0632	0,0099	n.d.	0,0777	0,04	0,44
0,0811	0,0047	n.d.	0,0880	0,02	0,40
0,0905	0,0036	n.d.	0,0867	0,02	
0,0216	0,0224	0,0090	0,0837	0,05	0,34
0,0276	0,0250	0,0120	0,1135	0,03	0,30
0,0222	0,0196	0,0066	0,1009	0,02	0,22
0,0661	0,0206	0,0151	0,2338	0,02	0,20
0,0958	0,0247	0,0229	0,0883	0,02	0,20
0,1067	0,0239	0,0229	0,0768	0,02	0,20

ANNEXE K

Fraction (Sulfures)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	MnO
	(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)	(% poids)
Horizon						
Ae	0,0100	0,0123	0,0136	0,0010	0,0350	0,0004
Bhf1	0,0100	0,0145	0,0172	0,0026	0,0406	0,0004
Bhf2	0,0100	0,0142	0,0146	0,0028	0,0410	0,0004
Bf	0,0100	0,0324	0,0643	0,0276	0,1213	0,0005
BC	0,0100	0,0228	0,0458	0,0291	0,1057	0,0008
C	0,0100	0,0193	0,0375	0,0232	0,1015	0,0007

Fraction (MO réfractaire)

Horizon						
Ae	0,0632	0,0189	0,0900	0,0128	0,1262	0,0006
Bhf1	0,0653	0,0184	0,0982	0,0172	0,1192	0,0008
Bhf2	0,0670	0,0141	0,0788	0,0168	0,1092	0,0007
Bf	0,0719	0,0301	0,1454	0,0670	0,2220	0,0014
BC	0,0807	0,0264	0,1634	0,0523	0,1878	0,0018
C	0,0774	0,0262	0,1562	0,0516	0,1736	0,0019

Fraction (Résiduelle)

(Horizon)						
Ae	n.d.	0,3843	1,9593	0,0512	0,7783	0,0115
Bhf1	n.d.	0,4986	5,0566	0,2165	1,1214	0,0226
Bhf2	n.d.	0,2628	4,5696	0,1745	0,7023	0,0152
Bf	n.d.	0,3210	5,4793	0,2540	0,9615	0,0199
BC	n.d.	0,2545	6,1375	0,2378	0,9121	0,0198
C	n.d.	0,3359	8,1698	0,2652	1,3952	0,0275

ANNEXE K

CaO (% poids)	Na ₂ O (% poids)	K ₂ O (% poids)	P ₂ O ₅ (% poids)	Pb (mg/kg)	Cr (mg/kg)
0,0017	n.d.	n.d.	0,0275	0,01	0,40
0,0017	n.d.	n.d.	0,0275	0,01	0,40
0,0017	n.d.	n.d.	0,0275	0,01	0,40
0,0017	n.d.	n.d.	0,0275	0,02	0,40
0,0024	n.d.	n.d.	0,0275	0,02	0,40
0,0017	n.d.	n.d.	0,0275	0,01	0,40
0,0180	0,0135	4,8201	0,0183	0,02	0,40
0,0238	0,0170	3,0066	0,0183	0,01	0,40
0,0226	0,0121	4,8069	0,0183	0,01	0,40
0,0346	0,0151	3,6087	0,0183	0,01	0,40
0,0555	0,0245	2,7558	0,0183	0,01	0,40
0,0526	0,0232	1,8241	0,0183	0,01	0,40
0,5077	0,9947	1,6592	0,0092	0,82	5,48
0,8377	1,8967	2,2804	0,0092	1,20	6,74
0,7337	1,2840	1,5928	0,0092	0,79	3,77
0,9555	1,8436	2,0099	0,0092	1,05	3,36
1,1360	2,4605	2,2603	0,0092	1,10	3,81
1,5400	2,7079	2,4387	0,0092	1,21	3,45



ANNEXE L

Analyses élémentaires et isotopiques du Pb dans les sols du bassin versant du lac Clair
(en supplément au chapitre 3).

ANNEXE L

Horizon	Profondeur	Pb	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
	(cm)	(mg/kg)		

Profil 1

Ae	2	34,5	1,171	18,23
Bhf1	6	23,1	1,166	18,29
Bhf2	12	16,6	1,176	18,42
Bf	23	17,1	1,176	18,39
BC	46	17,41	1,179	18,48
C	70	17,9	1,18	18,48

Profil 2

Ae	2	50	1,162	18,05
Bhf1	5	34,8	1,168	18,3
Bhf2	10	19	1,174	18,34
Bf	30	18,2	1,177	18,41
BC	54	16,6	1,18	18,56
C	76	15,5	1,18	18,56

Standard de référence

NIST 981	mesuré	certifié
$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0,06	0,059
$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	0,9139	0,9146

ANNEXE M

Analyses minéralogiques des sols du bassin versant du lac Clair (en supplément au chapitre 3).

ANNEXE M

Horizon	Point	Minéral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	FeO
C	point 20	Quartz	98,85		0,03			0,00		0,04
Ae	point 1	Albite	62,47		23,11			4,61		0,03
C	point 3	Albite	65,97		20,86			1,95		0,00
Bhf	point 4	Albite	60,45		24,43			6,46		0,09
Bf	point 2	Albite	63,07		22,35			4,18		0,01
BC	point 4	Albite	64,70		21,63			3,11		0,03
BC	point 5	Albite	63,04		22,55			4,63		0,05
BC	point 6	Albite	63,18		23,11			4,51		0,04
BC	point 7	Albite	69,12		18,79			0,04		0,07
BC	point 9	Albite	67,45		18,99			0,30		0,00
BC	point 10	Albite	69,63		18,60			0,03		0,09
C	point 11	Albite	60,82		23,58			5,62		0,04
C	point 12	Albite	68,16		18,82			0,04		0,03
C	point 13	Albite	61,23		23,84			5,82		0,07
C	point 14	Albite	64,18		21,98			3,63		0,05
C	point 16	Albite	62,32		23,13			5,01		0,09
C	point 17	Albite	61,75		23,07			5,04		0,11
C	point 18	Albite	68,42		19,46			0,28		..058
C	point 19	Albite	59,44		24,52			7,07		0,11
C	point 21	Albite	61,81		22,84			5,16		0,25
C	point 22	Albite	68,17		19,26			0,39		0,09
Ae	point 5	Albite	53,17	0,00	19,65	0,00	0,01	3,68	0,00	0,24
C	point 2	FPK	63,71		18,13			0,01		0,00
Bhf	point 5	FPK	64,31		18,29			0,05		0,21
Bf	point 1	FPK	62,83		17,03			0,02		0,02
BC	point 3	FPK	63,93		17,88			0,05		0,00
BC	point 8	FPK	63,69		17,26			0,02		0,01
C	point 15	FPK	63,85		18,25			0,02		0,02
Ae	point 1	Biotite	37,96	4,54	15,15	0,01	9,72	0,01	0,45	18,14
Ae	point 2	Biotite	37,21	4,13	14,74	0,03	10,05	0,15	0,43	17,74
Ae	point 3	Biotite	41,89	3,63	13,78	0,00	6,98	0,68	0,21	17,33
Ae	point 4	Biotite	56,74	1,80	5,24	0,00	1,60	2,12	0,02	8,22
C	point 6	Biotite	30,03	0,79	17,75	0,01	8,81	0,18	0,67	27,24
C	point 7	Mica ?	47,24	0,00	37,94	0,04	0,55	0,06	0,02	0,48
C	point 8	Mica ?	48,53	0,01	32,44	0,08	1,80	0,02	0,06	1,53
Bhf	point 9	Biotite	35,06	0,06	15,78	0,00	14,25	0,47	0,18	20,61
Bhf	point 10	Biotite	36,78	4,20	14,72	0,02	10,19	0,01	0,59	19,07
Bhf	point 12	Biotite	37,14	3,68	16,13	0,00	12,13	0,17	0,31	14,96
C	point 4	Biotite	46,53	0,75	34,65	0,00	0,58	0,00	0,00	2,09
C	point 5	Biotite	35,55	4,43	15,30	0,00	9,00	0,00	0,00	22,59
C	point 6	Biotite	45,81	0,63	33,57	0,00	1,36	0,00	0,00	4,12
Bf	point 1	Chlorite	28,06	0,76	16,92	0,03	11,19	0,06	0,58	26,19
Bf	point 2	Chlorite	29,92	1,34	16,02	0,03	10,78	0,11	0,53	25,84
Bf	point 3	Chlorite	25,97	0,12	17,69	0,09	9,96	0,06	0,45	32,58
Bf	point 4	Chlorite	32,36	0,05	17,34	0,04	6,43	0,60	0,32	29,62

ANNEXE M

Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	BaO	NiO	ZnO	F	Cl	ZrO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃	
0,01	0,02		0,08								
8,97	0,24		0,00								
10,92	0,00		0,00								
7,74	0,51		0,05								
9,26	0,08		0,00								
10,16	0,00		0,03								
9,24	0,06		0,10								
9,25	0,17		0,00								
11,88	0,11		0,00								albite fraîche
11,77	0,00		0,01								
11,74	0,05		0,07								
8,50	0,19		0,00								
11,74	0,04		0,00								
8,34	0,38		0,00								
9,70	0,13		0,00								
8,81	0,23		0,00								
8,74	0,33		0,19								altérée
11,64	0,05		0,13								albite fraîche
7,49	0,32		0,00								altérée
8,87	0,31		0,06								
11,74	0,04		0,00								
5,29	0,29	4,13									altérée
0,18	16,20		0,93								
0,66	15,93		0,45								
0,58	18,95		0,51								
0,82	18,92		0,11								
0,82	18,97		0,00								
0,82	18,68		0,31								
0,17	9,65	3,98									peu altérée
0,04	8,91	3,89									
0,06	7,77	3,94									
0,10	1,99	3,77									très altérée (chlorite ?)
0,06	1,82	3,56									très altérée (chlorite ?)
0,08	10,26	4,62									
0,07	10,10	4,50									produit d'altération , vermiculite ?
0,12	0,53	3,75									altération
0,05	9,39	3,92									fraîche
0,11	7,14	3,93									
0,18	10,39	2,15				0,00	0,02				
0,03	9,76	1,57				0,56	0,14				
0,20	9,77	2,10		0,00	0,00	0,00	0,14				altérée
0,00	1,29	10,89									
0,03	2,78	11,16									
0,04	0,11	10,81									
0,15	0,69	11,25									

ANNEXE M

Horizon	Point	Minéral	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO	FeO
Bf	point 5	Chlorite	27,29	0,15	17,88	0,00	12,17	0,13	0,61	27,42
BC	point 6	Chlorite	27,35	0,01	20,07	0,00	9,60	0,17	0,27	28,18
BC	point 7	Chlorite	31,63	0,09	16,05	0,00	16,15	0,71	0,53	20,54
C	point 8	Chlorite	25,20	0,00	18,36	0,03	9,43	0,04	0,40	32,18
C	point 9	Chlorite	26,98	0,00	21,35	0,04	12,37	0,07	0,55	24,12
C	point 10	Chlorite	20,55	15,18	16,80	0,00	12,93	0,41	0,98	15,77
C	point 11	Chlorite	34,77	0,42	18,52	0,04	17,58	0,27	0,31	14,50
C	point 12	Chlorite	26,75	0,23	20,32	0,02	17,23	0,02	0,72	19,39
Bf	point 1	Magnetite	0,03	0,29	0,07	0,00	0,01	0,00	0,08	31,23
Bf	point 2	Magnetite	0,04	0,06	0,22	0,07	0,01	0,00	0,04	30,72
Bf	point 3	Magnetite	0,04	0,18	0,38	0,05	0,03	0,00	0,20	31,17
Bf	point 4	Magnetite	0,05	0,02	0,16	0,02	0,00	0,00	0,05	30,97
Bf	point 5	Magnetite	0,02	0,11	0,23	0,10	0,03	0,01	0,14	31,04
Bf	point 6	Magnetite	0,02	0,08	0,21	0,12	0,00	0,01	0,06	30,07
C	point 1	Hornblende	40,91	1,98	10,25	0,00	9,71	11,25	0,28	19,25
C	point 2	Hornblende	40,52	1,49	11,10	0,00	8,40	11,32	0,60	20,18
Bhf	point 7	Hornblende	50,45	0,07	0,79	0,00	20,21	0,68	0,55	26,55
Bhf	point 8	Hornblende	40,46	1,13	10,98	0,06	8,23	11,07	0,87	20,53
Bhf	point 9	Hornblende	41,84	1,47	10,29	0,02	9,40	11,21	0,72	19,27
Bhf	point 10	Hornblende	41,78	1,64	10,60	0,07	9,59	11,31	0,63	18,52
Bf	point 1	Hornblende	38,24	1,41	11,22	0,01	8,64	11,25	0,54	20,43
Bf	point 2	Hornblende	48,02	0,15	1,55	0,00	9,97	21,62	0,31	15,17
Bf	point 3	Hornblende	47,72	0,09	0,86	0,03	12,92	0,56	0,82	36,86
Bf	point 4	Hornblende	38,31	1,53	11,49	0,00	7,08	10,92	0,57	21,47
Bf	point 5	Hornblende	40,08	2,08	10,13	0,00	8,74	10,82	0,35	20,75
Bf	point 6	Hornblende	40,06	0,88	10,31	0,00	10,07	11,33	0,61	18,56
Bf	point 7	Hornblende	46,47	0,17	1,88	0,00	9,62	21,28	0,36	16,22
Bf	point 8	Hornblende	48,49	0,19	1,88	0,01	9,58	21,59	0,34	15,24
BC	point 10	Hornblende	39,13	1,39	11,21	0,04	7,17	11,10	0,49	22,67
BC	point 11	Hornblende	38,65	1,66	10,61	0,05	8,57	11,20	0,87	19,61
BC	point 12	Hornblende	39,71	1,30	10,42	0,08	8,70	11,06	0,84	20,53
BC	point 13	Hornblende	39,83	1,36	10,66	0,08	8,59	11,07	0,86	20,17
BC	point 14	Hornblende	45,59	0,11	0,78	0,07	14,71	0,59	0,65	34,53
BC	point 15	Hornblende	39,86	1,24	11,33	0,00	9,62	11,62	0,56	18,52
BC	point 16	Hornblende	40,23	1,97	11,53	0,04	8,86	11,27	0,24	19,89
C	point 17	Hornblende	49,02	0,03	2,47	0,05	21,64	0,27	0,36	23,70
C	point 18	Hornblende	45,23	0,09	0,65	0,02	11,30	0,63	1,03	37,77
C	point 19	Hornblende	40,76	1,84	10,51	0,04	9,18	11,20	0,37	19,65
Bf	point 1	Ilménite	0,01	49,20	0,03		0,46	0,00	0,57	42,86
BC	point 2	Ilménite	0,09	50,31	0,01		0,02	0,00	14,38	30,66
BC	point 3	Ilménite	0,40	50,87	0,17		0,01	0,00	11,85	33,85
C	point 2	Zircon	28,45		0,06		0,00	0,84		0,61
C	point 1	Zircon	29,31		0,00			0,00		0,22
Bf	point 3	Zircon	31,06		0,02			0,01		0,19
BC	point 4	Zircon	31,08		0,02			0,00		0,00

ANNEXE M

Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	BaO	NiO	ZnO	F	Cl	ZrO ₂	HfO ₂	Y ₂ O ₃
		0,00	0,08	10,98								
		0,02	0,06	11,01								
		0,04	0,10	11,51								
		0,03	0,01	10,65								
		0,01	0,04	11,22								
		0,08	0,04	10,92								
		0,02	0,11	12,16								
		0,01	0,01	11,34								
68,38	0,04											
67,75	0,29											
68,45	0,15											
68,62	0,17											
68,47	0,25											
66,20	0,30											
		1,53	1,81	1,46		0,00	0,09	0,92	0,29			
		1,01	1,53	1,70		0,02	0,10	0,38	0,13			
		0,01	0,01	2,03		0,03	0,02	0,01	0,02			
		1,46	1,55	1,69		0,00	0,06	0,40	0,14			
		1,51	1,50	1,62		0,03	0,08	0,62	0,16			
		1,42	1,53	1,72		0,00	0,10	0,41	0,16			
		1,41	1,60	1,67	0,00	0,00	0,05	0,38	0,10			
		0,40	0,00	1,96		0,00	0,05	0,00	0,00			
		0,03	0,01	1,94		0,00	0,09	0,00	0,01			
		1,50	1,63	1,56		0,03	0,10	0,58	0,11			
		1,60	1,74	1,23			0,00	1,34	0,14			
		1,65	1,55	1,36		0,00	0,00	1,07	0,10			
		0,43	0,00	1,88		0,00	0,04	0,11	0,00			
		0,44	0,00	1,94		0,01	0,03	0,06	0,01			
		1,53	1,64	1,67		0,03	0,06	0,38	0,13			
		1,61	1,58	1,56		0,00	0,08	0,53	0,23			
		1,63	1,53	1,59		0,00	0,12	0,52	0,24			
		1,61	1,58	1,61		0,00	0,06	0,48	0,24			
		0,05	0,01	1,89		0,00	0,11	0,00	0,01			
		1,24	1,60	1,68		0,07	0,03	0,42	0,12			
		1,42	1,74	1,72		0,00	0,02	0,40	0,09			
		0,00	0,00	2,01		0,02	0,03	0,04	0,00			
		0,00	0,00	1,80		0,02	0,13	0,09	0,01			
		1,60	1,55	1,59		0,01	0,05	0,64	0,19			
7,15	0,25											
3,13	0,10											
1,24	0,27											
										61,49	2,22	0,17
										65,64	1,24	0,18
										66,33	1,48	0,30
										65,75	1,31	0,50

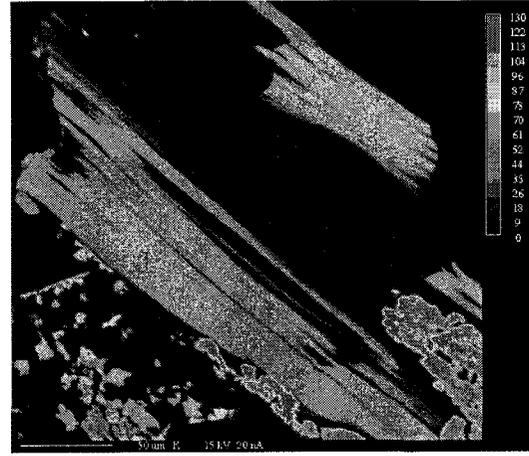
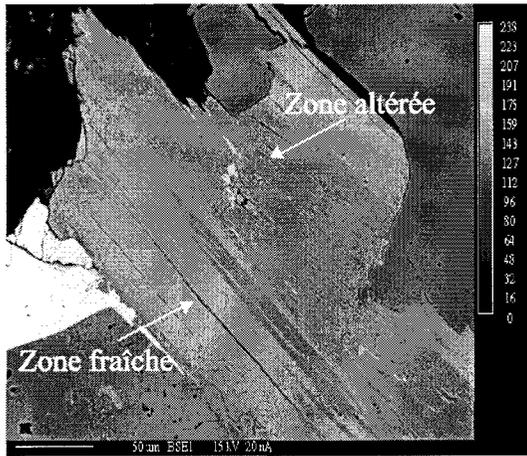


ANNEXE N

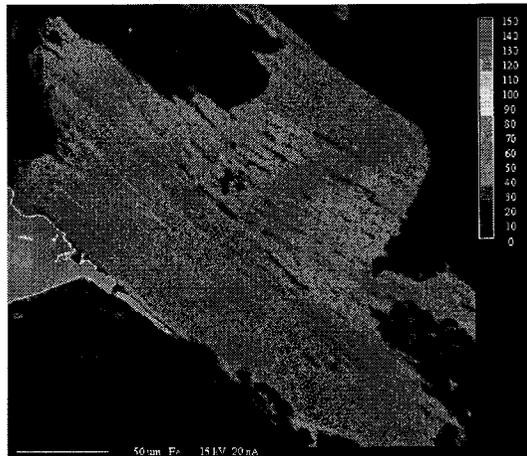
Microphotographie d'un cristal de biotite partiellement altéré montrant la distribution de certains éléments majeurs (horizon Bhf1 du profil 1), en supplément au chapitre 3.

ANNEXE N

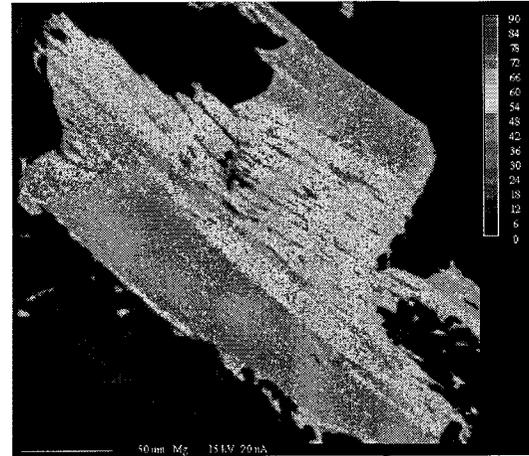
K



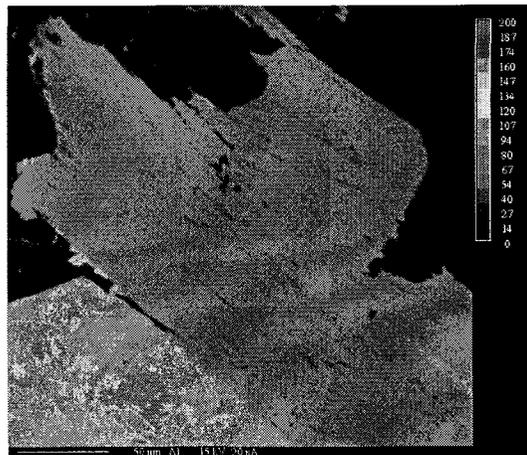
Fe



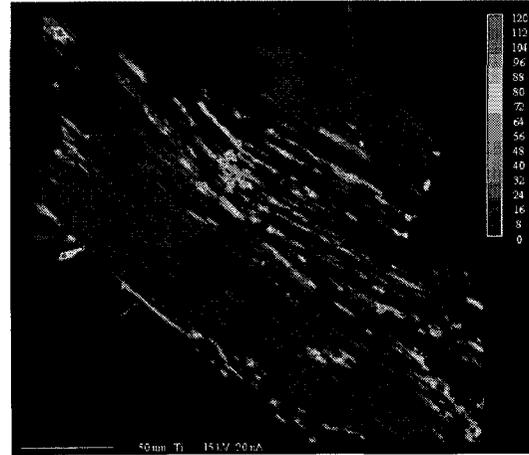
Mg



Al



Ti



ANNEXE O

Microphotographie d'un cristal de plagioclase partiellement altéré montrant la distribution de certains éléments majeurs (horizon Ae du profil 1), en supplément au chapitre 3.

ANNEXE O

